

Київ – 2019 рік

## РЕФЕРАТ

Загальний обсяг роботи складає 72 сторінки, кількість ілюстрацій — 32, таблиць — 2, джерел за переліком посилань — 18.

Час життя носіїв неврівноважених носіїв заряду є важливим параметром для напівпровідникових приладів та пристроїв. Зазвичай вважається, що присутність металів в кремнії призводить до погіршення об'ємних властивостей напівпровідника.

В останні три десятиліття почав набувати популярності такий матеріал як пористий кремній, одним із способів отримання якого є хімічне травлення в присутності металів.

Метою роботи є дослідження часу життя неврівноважених носіїв заряду в пористому кремнії, виготовленому методом хімічного травлення в присутності металів. Важливим фактором є присутність різних металів при травленні кремнію.

Для здійснення дослідження необхідно зробити наступне:

- Провести огляд літератури та ознайомитися з особливостями пористого кремнію та методами його виготовлення.
- Виготовити достатню кількість різноманітних зразків пористого кремнію
- Провести виміри часу життя
- Зробити висновки щодо отриманої під час дослідження інформації

Об'єктами дослідження є зразки пористого кремнію, що містять ту чи іншу кількість металічних речовин.

У роботі було використано наступні методи дослідження:

- Отримання реалізаційної характеристики носіїв заряду методом модцляції в точковому контакті.
- Вимірювання опору зразків

- Вивчення морфології зразків сенсорів за допомогою растрової електронної мікроскопії.

Наукова новизна полягає у дослідженні параметрів пористого кремнію, протравленого саме в присутності Ag, Au та Cu з подальшим видаленням металічних наночасток у деяких випадках.

Ключові слова: пористий кремній, метод травлення в присутності металів, релаксаційна характеристика, час життя носіїв заряду

## ABSTRACT

The total amount of work is 72 pages, number of illustrations — 32, tables — 2, bibliographic titles — 18.

The lifetime of carriers of unbalanced charge carriers is an important parameter for semiconductor devices and devices. It is generally believed that the presence of metals in silicon leads to a deterioration of the bulk properties of the semiconductor.

In the last three decades, such material has become popular as porous silicon, one of the methods of obtaining which is chemical etching in the presence of metals.

The purpose of this work is to study the lifetime of unbalanced charge carriers in porous silicon made by the method of chemical etching in the presence of metals. Important factors are the presence of various metals during etching.

To conduct the study, you must do the following:

- To conduct a review of the literature and get acquainted with the features of porous silicon and methods of its manufacture.
- To produce a sufficient number of different samples of porous silicon
- Take measurements of life time
- Make conclusions about the information obtained during the study

The objects of the study are samples of porous silicon containing one or another amount of metallic substances.

The following research methods were developed in the work:

- Obtaining a realxication characteristic of charge carriers by a method of modulation in point contact. Measuring the resistance of the samples
- Studying the morphology of sensor samples using raster electron microscopy.

The scientific novelty consists in studying the parameters of porous silicon, etched precisely with help of metal chemical assisting etching with Ag, Au, and Cu, with the subsequent removal of metallic nanoparticles in some cases.

Key words: porous silicon, method of etching in the presence of metals, relaxation characteristic, life time of charge carrier



## ЗМІСТ

Перелік скорочень символів, умовних одиниць позначень і термінів .....	6
ВСТУП .....	7
1. Пористий кремній .....	9
1.1. Властивості .....	10
1.2. Класифікація .....	16
1.3. Методи отримання .....	18
1.3.1. Метод анодного електрохімічного травлення у зовнішньому електричному полі .....	18
1.3.2. Метод травлення в присутності металів .....	24
1.4.1. Використання пористого кремнію .....	43
2. Експериментальна частина .....	51
2.1. Виготовлення зразків пористого кремнію .....	51
2.2. Дослідження зразків .....	54
2.3. Визначення часу життя неврівноважених носіїв заряду .....	58
2.4. Вимірювання часу життя .....	59
2.5. Результати вимірювання часу життя .....	64
ВИСНОВКИ .....	69
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	71

## Оглавление

Введіть назву глави (рівень 1) .....	1
Введіть назву глави (рівень 2) .....	2

Введите название главы (уровень 3) .....	3
Введите название главы (уровень 1) .....	4
Введите название главы (уровень 2) .....	5
Введите название главы (уровень 3) .....	6

## ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ СИМВОЛІВ, УМОВНИХ ОДИНИЦЬ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ПК, por-Si – пористий кремній

MACE – metal assisted chemical etching (укр. Метод травлення в присутності металів)

РЕМ – растрова електронна мікроскопія

ФЕП – фотоелектричний перетворювач

ФЛ – фотолюмінесценція

ЕЛ – електролюмінесценція

ПРТ – пар-рідина-тверда речовина

RIE – reactive ion etching (реактивне іонне травлення)

## ВСТУП

Пористий кремній вважається перспективним матеріалом та найперспективнішим матеріалом мікро-, нано- і оптоелектроніки. Його властивості протягом останнього десятиліття активно досліджуються більш ніж в 40 країнах світу, а обсяг наукових публікацій досягає 500 статей в рік. На великих міжнародних конференціях обговорюються і унікальні властивості цього матеріалу, і можливості його застосування в приладах різного призначення.

Коли фахівці вживають термін "пористий кремній ", то обов'язково мають на увазі, що мова йде про матеріали не з фіксованими параметрами, а зі різноманітними властивостями, що змінюються і залежать від показника пористості і морфології пір.

Наноструктури кремнію (Si), які залишаються найважливішим матеріалом для нинішньої напівпровідникової промисловості, добре задокументовані як перспективні будівельні блоки для пристроїв у сферах\_наноелектроніки, оптоелектроніки, та накопичення енергії, а також біо- та хімічні сенсори. Характерні параметри, такі як кристалічна орієнтація, кристалічна якість, деформація, орієнтація відносно підкладки і розмір впливають на властивості наноструктур Si і тому важливі для їх застосування в пристроях.

Контрольоване виготовлення наноструктур Si є необхідною умовою їх застосування.

При цьому слід відмітити дешевизну цього матеріалу. Вона призводить до того, що компоненти та прилади, вироблені з пористого кремнію, мають підвищену у порівнянні зі старими аналогами ліквідність. Параметри пористого кремнію також залежать від технології виробництва. Відомі методи контрольованого отримання відрізняються ціною.

Найбільш дешевим відомим методом виготовлення пористого кремнію залишається метод хімічного травлення в присутності металів. Виготовлення пористого кремнію дозволяє контролювати різні параметри (наприклад, форму поперечного перерізу, діаметр, довжину, орієнтацію, тип легування і рівень легування). Майже всі процедури можуть бути виконані в хімічній лабораторії без дорогого обладнання. Метод був використаний для виготовлення різних наноструктур Si або Si / Ge. Структури, виготовлені за допомогою хімічного травлення в присутності металів, продемонстрували свої прикладні потенціали в полях, починаючи від перетворення сонячної енергії, перетворення теплової енергії та накопичення енергії, до хімічного та біологічного зондування та біомімічного супергідрофобності.

Детальне вивчення параметрів та морфології створеного за цією технологією в найрізноманітніших комбінаціях пористого кремнію є запорукою виявлення його властивостей, завдяки яким можна буде говорити про створення на його основі нових приладів в сенсориці та медицині. Одними з найважливіших параметрів для напівпровідникових приладів є параметри неврівноважених носіїв заряду, особливо час життя носіїв.

Цей параметр характеризується найбільшою чутливістю до домішок, дислокацій, дефектів та недосконаlostям напівпровідникового матеріалу і таким чином найбільш повно характеризує електрофізичні властивості матеріала. Для нас час життя є важливим параметром для отримання якісного сигналу у сенсорах або ФЕП.

## 1. Пористий кремній

Поняття «*пористий кремній*» (por-Si) об'єднує в собі широкий клас матеріалів зі скелетної структурою, що утворюються в результаті самоорганізованого процесу травлення монокристалічного кремнію у фторідних електролітах. Система дискретних плям електрохімічної реакції, що спонтанно виникає на поверхні розділу кристал-електроліт, дає початок протяжним розгалуженим каналам (порах), що проростають в об'єм кристала.

Це унікальний приклад формування одночасно окремих нанорозмірних елементів та макроскопічного матеріалу, що складається з співрозмірних з елементарною коміркою елементів. Змінюючи процес виготовлення пористого кремнію (ПК) шляхом змін в технології, підбору різноманітних травників та їх концентрації можна отримувати різноманітною морфологією та діаметром і і концентрацією пор. Пори можуть являти собою нанопроволоку (nanowire), при цьому пори, що мають  $D > 10$  нм є циліндричними двовимірними квантовими ямами

Вперше пористий кремній був отриманий в середині 1950-х років А. Уліром в ході дослідження процесів анодної електрохімічної обробки пластин монокристалічного кремнію в електролітах на основі водних розчинів плавикової кислоти. Було виявлено, що при певних режимах обробки

кремнієвих пластин замість очікуваної електрополіровки на їх поверхні утворюються кольорові плівки. Однак тривалий час плівки пористого кремнію не вивчалися.

Перші ж дослідження показали, що присутність в монокристалічному кремнії мережі дрібних пор призводить до появи в матеріалі низки таких специфічних явищ як: висока питома поверхня (до  $800 \text{ м}^2/\text{см}^3$ ) та підвищена хімічна активність, коли швидкості хімічних реакцій збільшуються в 10-100 разів у порівнянні з монокристалічним кремнієм. Такі властивості було використано у 60-70-ті роки в мікроелектроніці для формування товстих ( $> 1 \text{ мкм}$ ) шарів за технологіями IPOS (Isolation by Porous Oxidized Silicon) та FIPOS (Full Isolation by Porous Oxidized Silicon), для створення структур кремній-на-ізоляторі.

Після відкриття в 1990-му році Кенхемом явища люмінесценції в por-Si в умовах кімнатної температури в області видимого спектру почалося активне та всебічне вивчення властивостей por-Si. Комплексні дослідження виявили суттєве різноманіття властивостей por-Si, було запропоновано нові сфери використання пористих шарів кремнію.

Станом на сьогодні на основі por-Si активно розробляють функціональні елементи надвеликих інтегральних схем, оптоелектронні пари випромінювач-приймач, пристрої ультразвукової електроніки, сонячні елементи, хвилеводи, сенсори вологи, газового складу, приладу для моніторингу довкілля, біосенсори, біометаріали, антивідбивні покриття, фотонні кристали інтегральні конденсатори.

### 1.1. Властивості por-Si

Основні характеристики пористого матеріалу, що утворюється при травленні монокристалічного кремнію (поперечні розміри каналів пір, товщини перепон, що розділяють їх, і відповідно ступінь пористості), визначаються насамперед типом провідності і рівнем легування вихідного кремнію, складом електроліту і величиною анодного зсуву (щільністю анодного струму), якщо  $\text{por-Si}$  був виготовлений методом електрохімічного травлення. В меншій мірі ці параметри залежать від кристалографічної орієнтації поверхні виготовлених пластин, яка, однак, через анізотропний характер розташування пір впливає на мікроструктуру пористого шару, що утворився.

ПК має низку переваг, що обумовлюють його використання в електроніці:

ПК є багатофункціональним, тобто існує можливість виготовлення з нього найрізноманітніших структур (електродів, каналів) та деталей мікророзмірів (від одиниць до сотень мікрон): мікронасосів, датчиків, сепараторів (газ-рідина).

ПК є стійким в хімічному плані в кислотному та нейтральному середовищах, має невелику питому вагу та є дешевим матеріалом для виробництва. При тому ПК проявляє біодеградацію і розчиняється в організмі людини без наслідків.

ПК проявляє більшу активність в окисно-відновних реакціях ніж монокристалічних. Це призводить до того, що ПК може піддаватись гідролізу при кімнатній температурі вже в слаболужному середовищі. Як результат маємо недолік ПК у вигляді схильності до біодеградації.

## **Фотолюмінесценція**

Одною з найбільш знакових властивостей p-Si є його фотолюмінісценція (ФЛ) при кімнатній температурі.

Фотолюмінісценція - світіння, яке виникає під дією світлових променів оптичного діапазону частот — ультрафіолетових та видимих. Довжина хвилі променя, що спричиняє світіння, та променя, що випромінюється, суттєво відрізняються.

Як відомо, звичайний монокристалічний кремній є непрямозонним напівпровідником і не має люмінесцентних властивостей. Фотолюмінісценція p-Si при кімнатній температурі, як було вже написано, була відкрита 1990 році Кенхемом та ін.

Спектральний діапазон ФЛ p-Si досить широкий: в залежності від свого розміру і ступеня окислення поверхні зразки p-Si можуть люмінесцювати від червоної до синьої області спектра, при цьому в міру окислення спектр ФЛ, як правило, зазнає синій зсув. В окремих випадках окислені зразки p-Si проявляють люмінесценцію навіть в УФ діапазоні.

Загальновизнаним на сьогоднішній день механізмом ФЛ пористого кремнію є модель квантоворозмірного обмеження. В її основі лежить припущення про часткове випрямлення зонної структури пористого кремнію, і зростанні енергії взаємодії електрона і дірки внаслідок їх сильної локалізації, що призводить до утворення екситонів, стійких при кімнатній температурі. Ці ефекти збільшують ймовірність випромінювальної рекомбінації, що і спостерігається в експерименті у вигляді появи ФЛ.



На користь моделі квантового обмеження говорять безліч експериментальних і теоретичних робіт. По-перше, в ранніх роботах, присвячених вивченню структури p-Si, за допомогою електронної мікроскопії і рамановської спектроскопії доведено існування в p-Si нанорозмірних квантових ниток і кремнієвих нанокристалітів. По-друге, положення максимуму в спектрі ФЛ p-Si і інтенсивність ФЛ корелюють з розмірами квантових ниток.

Максимум ФЛ зазнає синій зсув при зменшенні їх розміру, а інтенсивність ФЛ збільшується, що пояснюється збільшенням ефективної ширини забороненої зони і зменшенням часу випромінювальної рекомбінації внаслідок ефекту квантового обмеження.

### **Електролюмінесценція**

Видима електролюмінесценція виникає завдяки біполярній інжекції електронів і дірок з електроліту в електрично ізолювані квантово розмірні мікрокристаліти кремнію, в той час як інфрачервона електролюмінесценція є наслідком монополярної інжекції дірок з електроліту в макрокристалли.

Емісія світла з ряду напівпровідників n-типу провідності з гладкою поверхнею, наприклад, GaP, GaAs, використовуваних в якості катода в електролітичному осередку, вивчена досить добре. Вона виникає в результаті випромінювальної рекомбінації електронів зони провідності, що надходять в напівпровідник від зовнішнього джерела струму, з дірками, що інжектуються в валентну зону напівпровідника з боку електроліту. Для цього до складу електроліту вводиться енергійний окислювач, наприклад, персульфат калію або перекис водню. При проходженні струму іони (молекули) окислювача захоплюють електрони з зони провідності напівпровідника і перетворюються в короткоживучі іони-радикали, що володіють сильними акцепторними властивостями і здатні відбирати

електрони вже з валентної зони напівпровідника або, іншими словами, інжектувати в неї дірки.

Ця точка зору справедлива і для ПК. ЕЛ пористого кремнію на підкладках n-типу провідності в контакті з окислюючими електролітом і при катодному зміщенні (мінус на кремнії) характеризується широкою смугою випромінювання у видимій області спектру, аналогічної смузі фотолюмінесценції.

Виявлено, що в зразках por-Si, вирощених на кремнієвих підкладках p-типу провідності в електролітах, що містять персульфат, спостерігається видима катодна ЕЛ, що правда при великих значеннях електродного потенціалу але при тих же значеннях тока, що і у випадку n-кремнію.

Поряд зі світінням у видимій області спектра присутнє випромінювання в ближній інфрачервоній (ІЧ) області спектра. Положення максимуму цієї смуги відповідає положенню піку ЕЛ межі розділу об'ємний кремній-електроліт, але сама смуга в цьому випадку виявляється більш широкою і інтенсивної.

### **Електрофізичні властивості**

Одною з важливих фотофізичних властивостей молекулярних і нанобіогібридних систем є можливість перенесення енергії оптичного збудження від одного компонента такої системи (донора) до іншого (акцептор). Перенесення енергії може відбуватися як випромінювальним шляхом, за рахунок перепоглощення, так і безвипромінювальної, за механізмами Декстера або Ферстера. Важливо, що при опроміненні пористого кремнію видимим або УФ випромінюванням можливе не тільки перенесення збудження, але і заряду, наприклад, на сорбовану молекулу, що, в принципі, можна розглядати, як безвипромінювальний перенесення.

Безвипромінювальні механізми перенесення збудження привертають найбільший інтерес, оскільки їх ефективність вкрай чутлива до відстані між донором і акцептором. Найбільше практичне значення з них має Ферстеровський механізм (FRET), оскільки характерні відстані, на яких він проявляється, можна порівняти з розмірами самих об'єктів системи. Ця обставина, а також висока ефективність FRET при правильному підборі спектральних характеристик донора і акцептора є основою багатьох практичних застосувань даного ефекту.

Особливістю por-Si є можливість керування положенням максимумів спектрів поглинання і ФЛ за рахунок квантово ефекту. Таким чином, варіюючи розмір пір можна, в принципі, підбирати оптимальні умови резонансу для конкретного донора або акцептора енергії. На сьогоднішній день існує досить велика кількість робіт, присвячених вивченню нанокompatитів на базі por-Si з властивістю перенесення енергії, причому як від por-Si до сорбованих молекул, так і навпаки.

Ще однією важливою особливістю безвипромінювального переносу в нанокompatитах на основі por-Si - можливості збудження сорбованих молекул в стан, що характеризується зміною мультиплетності. Важливо відмітити, що такий процес неможливий за рахунок прямого поглинення світла, оскільки зміна мультиплетності суперечить правилам оптичних переходів. Подібний перенос енергії продемонстрований, наприклад, для розчинення ароматичних молекул в толуоле, які в результаті збуджуються в нижньому триплетному стані.

В наш час увагу привернуто до проблеми генерації з допомогою por-Si і нанокристаллів кремнію (nc-Si) синглетного кислорода  $^1\text{O}_2$ , який знаходить застосування в фотодинамічній терапії онкологічних захворювань. В цьому

сенсі пористий кремній є досить перспективним матеріалом, оскільки на відміну від інших фотосенсибілізаторів він є нетоксичним та підвержений процесу біодеградації.

Найчастіше в роботах, присвячених генерації синглетного кисню, нанокристали кремнію отримують шляхом механічного подрібнення відшарованої від підкладки плівки нанопористого кремнію. Для відшарування плівки pSi на кінцевому етапі травлення короткочасно різко підвищують густину струму до  $\sim 600 \text{ mA / cm}^2$ .

Як було встановлено в роботах перенесення енергії від нанокристалів кремнію до молекул  $\text{O}_2$  реалізується через механізм прямого електронного обміну (механізм Декстера). Для збудження nc-Si використовують лазерне випромінювання як видимого, так і УФ діапазону. До теперішнього часу показана можливість генерації синглетного кисню при його сорбції на поверхні nc-Si з газової фази, наведених, а також водних розчинів. Останній випадок є найбільш важливим з практичної точки зору. Висока ефективність процесу перенесення енергії обумовлена близькістю енергії екситонів nc-Si до енергії електронних переходів в молекулі  $\text{O}_2$ .

## 1.2. Класифікація пористого кремнію

### 1. За розміром пор

Відповідно до класифікації IUPAC (Міжнародний союз чистої та прикладної хімії), в залежності від розміру пор пористого кремнію прийнято поділяти на:

- **макропористий** ( $d > 50 \text{ нм}$ )
- **мезопористий** ( $2 < d < 50 \text{ нм}$ )
- **нанопористий** ( $d < 2 \text{ нм}$ )

Питома поверхня ПК складає  $10-100 \text{ м}^2/\text{см}^3$  в нанопористому,  $100-300 \text{ м}^2/\text{см}^3$  – в мезопористому,  $300-800 \text{ м}^2/\text{см}^3$  - в макропористому.

Важливою характеристикою ПК є ступінь його пористості, що визначається як  $(1 - \rho_{\text{ПК}} / \rho_{\text{Si}}) \times 100\%$ , де  $\rho_{\text{ПК}}$  - густина пористого кремнію,  $\rho_{\text{Si}}$  - щільність вихідного монокристалічного кремнію.  $\rho$  фактично визначає масову долю речовини, видалену в ході процесу травлення. Типове значення пористості знаходиться в діапазоні 40–70%, причому максимальною пористістю характеризуються зразки з нанопористостого кремнію.

2. За формою поперечного перерізу пор
3. За орієнтацією пор
4. За формою дна пори
  - Кругле
  - Овальне
  - Не сильно вигнуте
5. За заповненням макропор мікропористим кремнієм
  - Незаповнені
  - Частково заповнені
  - Заповнені
6. За ступенем розгалуження пор
7. За зміною пористого шару з глибиною
  - Лише мікропористий шар

- Макропористий шар з парами меншого діаметру при поверхні
- Товстий макропористий шар

### 1.3. Методи отримання пористого кремнію

Були розроблені численні методи для виготовлення наноструктур Si з використанням підходів зверху вниз або знизу вгору, таких як механізм росту пара-рідина-тверда (ПРТ), реактивне іонне травлення (RIE), електрохімічне травлення або хімічне травлення в присутності металів, які спрямовані на управління різними параметрами структур Si. Ефективно створювати пористий кремній дозволяють лише останні два методи.

В літературі та інтернеті традиційним способом отримання por-Si вважають метод електрохімічного травлення. В деяких джерелах такий метод отримання вказується одразу в визначенні самого пористого кремнію [8].

При виготовленні зразків ми використовували метод хімічного травлення в присутності металів (англ. Metal assisted chemical etching – MACE), але слід згадати і метод електрохімічного травлення (він же метод анодної електрохімічної обробки).

#### 1.3.1. Метод анодного електрохімічного травлення у зовнішньому електричному полі

Один з варіантів конструкцій електрохімічної комірки для отримання шарів ПК показан на рис.

В якості анода служить кремнієва пластина, яка вміщується в електрохімічну комірку. Основою електроліта є плавикова кислота (HF) з різними органічними домішками, які добре змочують поверхню кремнію (часто використовують етанол  $C_2H_5OH$ ). В якості катода використовується електрод, матеріал якого не взаємодіє з плавиковою кислотою. Електрохімічна комірка виливається з матеріалів, стійких до дії HF, наприклад, з фторопласта.

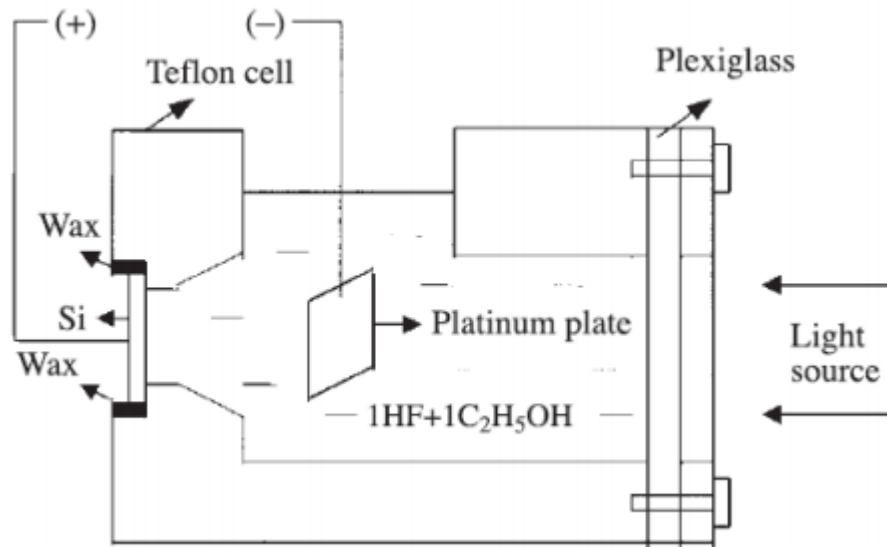


Рис 1.3.1. Конструкція електрохімічної комірки для отримання пористого кремнію

Якщо зростання шарів ПК проводиться при освітленні поверхні кремнієвої підкладки, то в корпусі електрохімічної комірки монтується прозоре вікно з матеріалу, стійкого до дії HF.

Є повідомлення про використання для отримання ПК методу Унно - Імаї, в якому кремнієва пластина встановлюється між двома платиновими електродами. Схема подібної електрохімічної комірки показана на рис. 1.3.2.

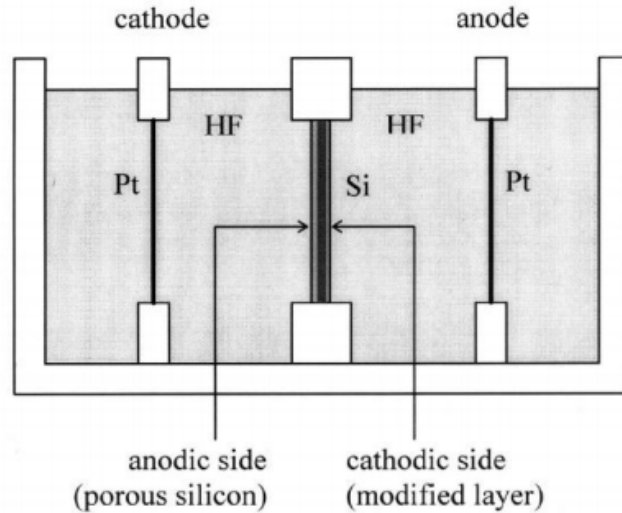


Рис. 1.3.2. Схема електрохімічної комірки Унно – Імаї

Основою електрохімічної комірки, представленої на рис. 1.3.2, є фторопластова ванна, що містить два незалежних обсягу електроліту, в кожному з яких знаходиться платиновий електрод. При подачі напруги на платинові електроди на анодній стороні кремнієвої пластини формується шар ПК.

У той же час автори відзначають, що на катодному боці кремнієвої пластини, поверненого до платинового катода, при певних умовах відбуваються зміни поверхневого шару. Дослідження кристалічної структури модифікованого шару кремнію на катодному боці пластини, проведене на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2, показало, що на ній реєструються тільки рефлекси кремнію, відповідні орієнтації (111). Отже, зазначений шар має кремнієву монокристалічного основу. Вивчення хімічного складу цього шару методами електронної оже і мас-спектрометрії показало, що розподіл кремнію є постійним по всій товщині катодного шару і не змінюється при переході його вглиб кремнієвої підкладки. Катодний шар збагачений киснем і вуглецем, які однорідно розподілені по товщині. В обсязі досліджуваного шару виявлено великий вміст атомів платини і родію, концентрація яких незначно



зменшується від поверхні вглиб шару. У той же час на анодній стороні пластини домішки зазначених металів відсутні.

Типова залежність потенціалу анода від анодного струму при поляризації кремнію р-типу і високолегованого n-типу в розчинах плавикової кислоти зазвичай має S-подібну форму (рис. 1.3). Вид анодної кривої може дещо змінюватися в залежності від умов електролізу: концентрації HF, перемішування розчину, температури і т.д. Найбільший практичний інтерес представляють показані на рис. 1.3.3. ділянки 1 і 2.

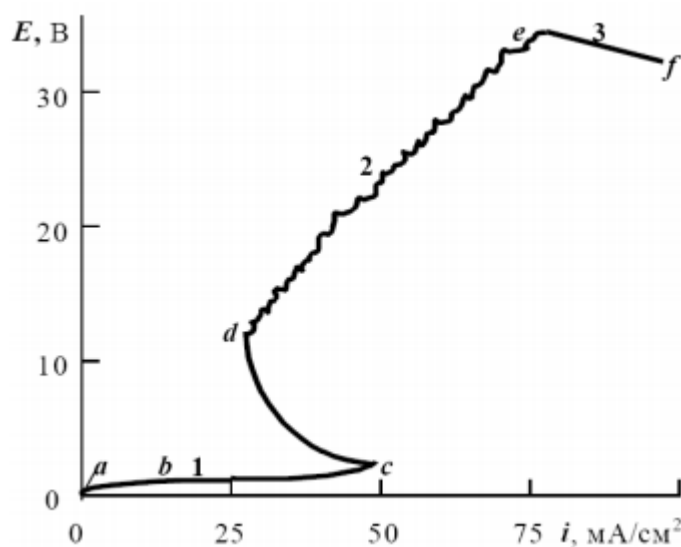


Рис. 1.3.3. Типовий вигляд анодної кривої для кремнію р-типу (водний розчин HF 25 моль/л, 25 °С)

При густині анодного струму, що відповідає відрізку між точками *b* і *c* (ділянка 1 на рис. 1.3), на поверхні кремнієвої пластини спостерігається зростання пористої плівки коричневого кольору. Плівка може відділятися від підкладки, має низьку провідність і, за даними хімічного аналізу, містить 85-92% кремнію і 3,8-4% фтору. Рентгеноструктурний аналіз показав, що ця плівка аморфна.

На відрізку між точками *b* і *c* (ділянка 1 на рис. 1.3) спостерігається виділення водню з поверхні кремнієвого анода. Причому виділення водню триває деякий час і після відключення джерела струму. Згідно, водень

виділяється в результаті хімічної реакції при відновленні протонів продуктами часткового анодного окислення кремнію або при розкладанні гідридів.

На ділянці 2 (див. Рис. 1.3) виділення водню припиняється, плівка на поверхні кремнію перестає утворюватися, спостерігається електрополірування кремнію. Найкращі умови полірування досягаються в точці d. При високих анодних потенціалах на анодній кривій з'являється ділянку 3, починається безперервне виділення кисню на аноді, полірування припиняється і електроліт помітно нагрівається.

Електрохімічне травлення кремнію проводять в одному з трьох режимів - гальваностатичного (при постійному струмі), потенціостатичному (при постійній напрузі) і комбінованому.

У гальваностатичного режимі швидкість росту плівки на поверхні кремнієвого анода лінійно залежить від густини анодного струму:

$$\frac{\Delta\delta}{\Delta t} = \frac{jM\eta}{nF\rho},$$

Де  $\Delta\delta$  – приріст товщини плівки;

$J$  – густина анодного струму

$M$  – молекулярна маса оксиду в плівці;

$T$  – кількість електронів, що втрачаються атомом кремнію;

$\eta$  - вихід за струмом;

$F$  – число Фарадея;

$\rho$  - густина плівки

При цьому для підтримки процесу росту плівки потрібне постійне збільшення напруги між анодом і катодом зі швидкістю:

$$\frac{\Delta U}{\Delta t} = \left( \frac{\Delta U}{\Delta \delta} \right) \cdot \left( \frac{\Delta \delta}{\Delta t} \right) = \xi_{dif} \cdot \frac{\Delta \delta}{\Delta t}, \quad (1.2)$$

де  $\xi_{dif}$  – диференційна напруженість поля

Звідси за умови  $\text{const } \xi_{dif}$  слід, що залежність швидкості росту падіння напруги в плівці від її товщини (або від часу процесу поляризації анода постійним струмом) є лінійною. Відхилення зазначеної залежності від лінійності свідчить про зміну складу плівки (змінюються  $M$ ,  $n$ ,  $\rho$ ) або її провідності (змінюються  $\xi_{dif}$ ) або розчиненні сполук плівки. У гальваностатичного режимі на постійному струмі має спостерігатися лінійна залежність логарифма іонного струму від падіння напруги в плівці.

Потенціостатичні режим, відповідно до, є нестационарним.

У початковий момент часу при додатку до анода підвищеної напруги початкова щільність струму  $j_b$ , обмежена тільки опором електроліту і електродів, досягає великих значень. Потім щільність струму експоненціально зменшується до значення залишкового струму  $j_r$ :

$$j = j_b \cdot \exp(-\beta \cdot t) + j_r,$$

где  $\beta$  – постоянный коэффициент, зависящий от условий процесса анодирования. При  $U = \text{const}$  на аноде увеличение толщины растущей пленки приводит к уменьшению напряженности поля  $\xi_f$  в ней

$$\xi_f = \frac{U}{(\delta + \Delta \delta)},$$

де  $\delta$  і  $\Delta \delta$  - товщина анодної плівки в момент часу  $t$  і її приріст за час  $\Delta t$ .

Комбінований режим починається з анодування при постійному струмі до напруги, яке на 15-30% менше напруги пробією плівки, потім цю напругу підтримується постійним, а щільність струму знижується до  $j_r$ .

Такий режим дозволяє отримати анодні плівки більш досконалої структури з поліпшеними діелектричними властивостями.

### 1.3.2. Метод хімічного травлення в присутності металів

Метод хімічного травлення в присутності металів в останні роки привертає все більшу увагу з декількох причин.

По-перше, металічне хімічне травлення є простим і недорогим методом для виготовлення різних наноструктур Si з можливістю контролювати різні параметри (наприклад, форму поперечного перерізу, діаметр, довжину, орієнтацію, тип легування і рівень легування). Майже всі процедури можуть бути виконані в хімічній лабораторії без дорогого обладнання.

По-друге, металеве хімічне травлення дозволяє контролювати орієнтацію наноструктур Si (наприклад, нанопроволок, пор) відносно субстрату. Навпаки, при рості нанонит на основі ПРТ кристалографічна орієнтація нанонит Si залежить від діаметра нанопроволоки. Внаслідок існування еквівалентних кристалографічних напрямків важко вирощувати епітаксціальні нанопроволоки Si з рівномірною орієнтацією відносно поверхні підкладки Si.

Наприклад, зростання епітаксійних і вертикальних [110] нанодротів на (110) підкладках або [100] нанодротах на (100) підкладках ще не було виконано без використання відповідного шаблону. З іншого боку, добре відомо, що електрохімічне травлення відбувається анізотропно по напрямках  $\langle 100 \rangle$ . На відміну від цього, хоча хімічне травлення в присутності металів є внутрішньо анізотропним, були розроблені методи керування напрямком травлення, що дозволяють виготовляти вертикально вирівняні нанодроти Si на (100) і не (100) підкладках або в певних похилих напрямках на не-(100)-підкладках.

По-третє, методи, засновані на ПРТ, можуть бути використані тільки для вирощування дротів з круглими поперечними перерізами, тоді як хімічне

травлення в присутності металів є набагато більш гнучким і може бути використане для створення більш високих поверхневих структур.

По-четверте, кристалічна якість нанопроводів Si, виготовлених металевим травленням з монокристалічних субстратів, зазвичай є високою.

Незважаючи на те, що їхні поверхні, як правило, більш грубі, ніж поверхні нанопроволок, отриманих шляхом росту ПРТ, нанодроти не містять очевидних кристалографічних дефектів, викликаних травленням на основі розчину, тоді як сухе травлення (наприклад, RIE) має тенденцію вводити дефекти в області, близькій до травлення. Si поверхні.

По-п'яте, немає явного обмеження на розмір особливостей, виготовлених металевим хімічним травленням. Метод може бути використаний для виготовлення прямих і добре визначених пір або дротів діаметром не менше 5 нм або великою 1 мкм. Однак існує добре відоме правило  $2 W_{sc}$  ( $W_{sc}$  - ширина області просторового заряду в підкладці Si на межі Si / розчин), що обмежує розмір структури структури, отриманої від електрохімічного травлення, принаймні, площа макropористого кремнієвого травлення.

Виходячи з вищевказаних причин, та через нестачу даних про параметри ПК, виготовленого за допомогою деяких технологій цього методу, для створення зразків ПК в ході роботи ми обрали метод хімічного травлення в присутності металів.

Саме тому далі буде проведений огляд виготовлення наноструктур, виготовлених на основі Si p-напівпровідників на основі Si, включаючи процес і механізм травлення і залежність морфології травлених структур від використовуваного металу, травника, температури та освітленості, а також типу використовуваної підкладки Si. Результати літератури підсумовані, щоб дати вичерпну картину металевого хімічного травлення, а різні поведінки травлення пояснюються в межах самотійної картини якомога більше. Проте, тут слід зазначити, що вивчення механізму металевого хімічного травлення ще не

досягло реальної зрілої стадії. Існує ще кілька явищ, які в даний час недостатньо зрозумілі.

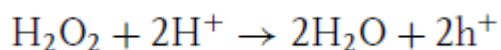
Про першу демонстрацію металевого хімічного травлення Si було повідомлено в 1997-му році. ПК був виготовлений шляхом травлення покритої алюмінієм (Al) підкладки Si в розчині, що складається з HF, HNO<sub>3</sub> і H<sub>2</sub>O. для утворення пористого Si різко знижувалася за рахунок присутності шару Al на поверхні Si-підкладки. Широко використовуваний методом хімічного травлення в присутності металів було докладно досліджено Лі і Боном, які виявили, що тонка плівка благородного металу (наприклад, Au, Pt або Au / Pd сплав) розпорошується на поверхні кремнієвої підкладки каталізував травлення Si в змішаному розчині, який містить HF, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> і EtOH (де Et – метал-травник), в результаті чого утворилися прямі пори або стовпчасті структури. Метод травлення, описаний Лі і Боном, поступово набував все більшої уваги, були розроблені різні підходи, отримані його методом для виготовлення наноструктур на основі Si.

Для спрощення процесу виготовлення b-Si був розроблений одностадійний МАСЕ-процес. В одній стадії МАСЕ-процесу осадження металу і хімічне травлення відбуваються одночасно. Проте, на відміну від нанопроволок або утворення нанопор в розчині, що містить іони благородних металів, на поверхні Si в процесі розчинення іонної мідної HF зазвичай утворюються компактні та безперервні металеві плівки. Поверхню кремнію, вкриту цією безперервною мідною плівкою, важко протравлювати. Тому окислювач необхідний для уникнення утворення компактних мідних плівок. Тоді як додавання окислювача створює ще одну проблему. Мідні плівки, як правило, швидко зникають через низький окислювально-відновний потенціал (0,337 В), навіть у м'якому окислювачі розчину Fe<sup>3+</sup>. Таким чином, у попередніх доповідях замість бажаного наноструктурованого пористого шару на поверхні Si сформувалися лише дрібні ями. обмеження ефективності поверхні як антивідбивного шару.

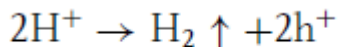
## Реакції

Підкладка Si, що контактує з ізолюваною частинкою благородного металу, протравлюється в травник, що складається з HF і H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Загальновизнано, що хімічні або електрохімічні реакції відбуваються переважно дуже близько до благородного металу. Запропоновано різні можливі катодні та анодні реакції, що описують МАСЕ, аналогічне анодному травленню Si в HF або травлення плями Si в HF / HNO<sub>3</sub>.

Добре відомо, що H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> знижується на металі (катодна реакція):



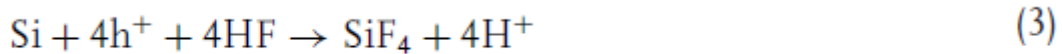
Тим часом Ли і Бон та Харад висунули ідею, що відновлення протонів у водень є іншою катодною реакцією на додаток до реакції (1):



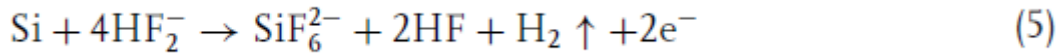
Висновок. виходячи з судження, що H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> замість H<sup>+</sup> був основним реакційним агентом на катодних ділянках, тому що у розчині HF, де були відсутні H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> або O<sub>2</sub> ніякого травлення в Pt-частинках з Si підкладки. Тим часом, можливість виникнення газу з розпаду H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> була виключена, так як не відбувалося виділення газу на підкладці Si з частинками Ag в розчині з високою концентрацією H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> у відсутності HF.

На аноді підкладка Si окислюється і розчиняється. Запропоновано численні моделі для процесу розчинення Si (анодної реакції), які можна розкласти в три групи:

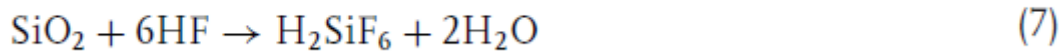
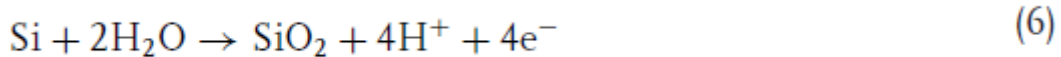
(RI) Пряме розчинення Si в чотиривалентному стані



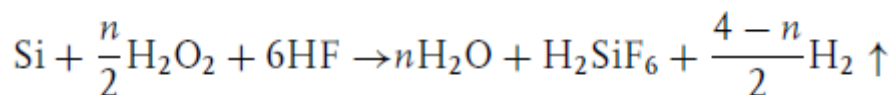
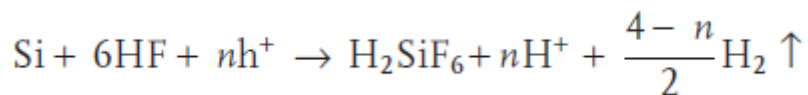
(RII) Пряме розчинення Si в двовалентному стані



(RIII) Утворення оксиду Si з подальшим розчиненням оксиду



Модель RII і RIII відрізняються тим, чи утворюється оксид Si на поверхні підкладки Si перед розчиненням Si і чи генерується H<sub>2</sub>, що супроводжується розчиненням Si. Чи існує модель RIII одночасно, залишається відкритим питанням через труднощі в дослідженні стану поверхні *in situ* і невизначеності в *ex situ* дослідженні стану поверхні Si (наприклад, оксид може формуватися під час обробки травленої структури для характеристики трансмісійної електронної мікроскопії (TEM)). Змішана реакція, що складається з двовалентного і чотиривалентного розчинення для розчинення Si в металевому хімічному травленні:



Вони виявили, що швидкість травлення досягала максимуму при  $\rho \approx 80\%$ , де  $\rho$  було визначено як  $[\text{HF}]/([\text{HF}] + [\text{H}_2\text{O}_2])$ . Виходячи з припущення, що максимальна швидкість травлення пов'язана зі стехіометрією реакції,



максимальна швидкість травлення при  $\rho \approx 80\%$  припустила, що  $n$  в загальній окисно-відновній реакції дорівнює 3.

### Інжекція дірок та роль металів

Перенесення заряду необхідно для окислення і розчинення Si. Інжекція дірок добре відома як процес переносу заряду для електролітичного травлення Si в розчині HF/HNO<sub>3</sub> і хімічного травлення в присутності Si металів, незважаючи на невідповідність у поясненні виникнення газу. В такому випадку благородний метал діє як мікроскопічний катод, на якому відбувається відновлення окислювача (реакція катода 1). Сформовані дірки потім вводять в підкладку Si при контакті з благородним металом. Відповідно, атоми Si під благородним металом окислюються за рахунок інжекції дірок в і розчиняються HF (анодна реакція 2). Багато явищ у MACE можна якісно пояснити впорскуванням дірки з благородного металу в підкладку Si і дифузією дірок всередині підкладки Si, таких як розчиннізалежні морфології травлення (розділ 4) і легування незалежними морфологіями травлення (розділ 5) .

Електрохімічний потенціал H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> набагато більш позитивний, ніж валентна зона Si і більш позитивний, ніж окислювачі, які зазвичай використовуються при травленні плями Si (наприклад, HNO<sub>3</sub>, Fe (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> , KMnO<sub>4</sub>, KBrO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> та ін. З енергетичної точки зору H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> може інжектувати дірки в валентну зону Si (рис. 1a), незалежно від типу легування і рівня легування. Таким чином слід травити підкладку Si, піддану розчиненню в HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Травлення Si по HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> відбувається, але швидкість травлення нижче 10 нм на годину в травниках з концентрацією H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> набагато вище, ніж у MACE. На практиці присутність благородного металу необхідна для швидкого травлення підкладки Si в розчині з деякими окислювачами (наприклад, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, бульбашками O<sub>2</sub> або O<sub>2</sub>, розчиненими у H<sub>2</sub>O).

Отже, природно віднести спостережуване зниження  $\text{H}_2\text{O}_2$  або  $\text{O}_2$  на поверхні металу порівняно з поверхнею Si до кінетичної причини. Реакція катода 1 виникає швидше на поверхні благородних металів, ніж на голій поверхні кремнію. Для каталітичного зниження  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{O}_2$  широко використовувалися благородні метали (наприклад, Pt, Pd, Au, і Ag). Це могло б допомогти пояснити, чому гола підкладка Si травиться дуже повільно в  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ , але дуже швидко в  $\text{HF}$ -розчині, що містить  $\text{HNO}_3$ , в якому відновлення  $\text{HNO}_3$  є автокаталітичним процесом через наявність важливого проміжного продукту  $\text{HNO}_2$ .

Після відновлення окислювача на поверхні благородного металу в підкладку Si інжектують дірки. Існує ілюстрація енергетичних рівнів підкладки Si і електрохімічний потенціал  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  дослідники припустили, що дірки інжектуються глибоко в валентну зону через частинки Pt у випадку травлення підкладки Si з навантаженням Pt з  $\text{HF} / \text{H}_2$  Розчин  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$  (Фігура 1b). Аналогічно, для пояснення травлення Si в розчині Ag /  $\text{HF}$ , Пенг якісно порівнював енергетичні рівні електрохімічних рівнів країв Si-смуги і електрохімічний потенціал п'яти окислювально-відновних систем (рис. 1в) і припустив, що відновлення Ag відбувалося навколо існуючих ядер Ag і Si окислювався і розчинявся. При цьому поверхневий згин підкладки Si визначається типом легування і рівнем легування підкладки Si, станом поверхні підкладки Si, рівнем Фермі і розміром благородного металу, а також компонентом травителя. Ці фактори не обговорювалися в механізмі травлення Si в літературі.



## Рух мас речовин під час MACE

Було припущено, що атоми Si окислюються і розчиняються на межі розділу благородного металу і підкладки Si, а реагент і побічний продукт дифундують уздовж цього інтерфейсу (модель I, рис. 1.4.5). Це припущення правдоподібне для конкретного випадку, в якому травленню допомагають частинки благородних металів з невеликим бічним розміром, так що дифузія реагенту і побічного продукту уздовж розділу між благородним металом і Si включає тільки на коротку відстань і може бути легко виконана. Однак через труднощі спостереження процесу травлення *in situ* немає явних експериментальних результатів, що підтверджують це припущення. З іншого однак, хоча це не обговорювалося в літературі в області металевого хімічного травлення, існує й інша можливість відносно переносу мас під час травлення. Тобто атоми Si, що знаходяться в контакті з благородним металом, «поглинаються ним», а потім дифундують через благородний метал до межі поділу благородного металу / розчину, де атоми кремнію окислюються і витравлюються на межі благородного металу / розчину (Модель II, Рисунок 1.4.5). Цей механізм буде аналогічним відомому явищу: підкладка Si, покрита благородним металом (плівка або частинка), каталітично окислюється при низькій температурі або навіть при кімнатній температурі в кисні або повітрі. У цьому явищі розриваються зворотні зв'язки атомів Si на межі розділу підкладки Si і благородного металу; вільні атоми Si «розчиняються» в благородному металі, дифундують через благородний метал і термічно окислюються на поверхні благородного металу. Якщо Si покритий благородним металом з відносно великим бічним розміром (наприклад, більше 1 мкм), то бічна дифузія реагенту і побічного продукту по межі розділу Si і благородного металу (модель I) є дифузійним процесом з великою відстанню, в той час як дифузія атомів Si через метал передбачає відносно коротку відстань (зазвичай кілька десятків нанометрів). Досі в літературі немає прямих доказів, які б однозначно свідчили,

який з двох дифузійних процесів переважає під час хімічного травлення в присутності металів.

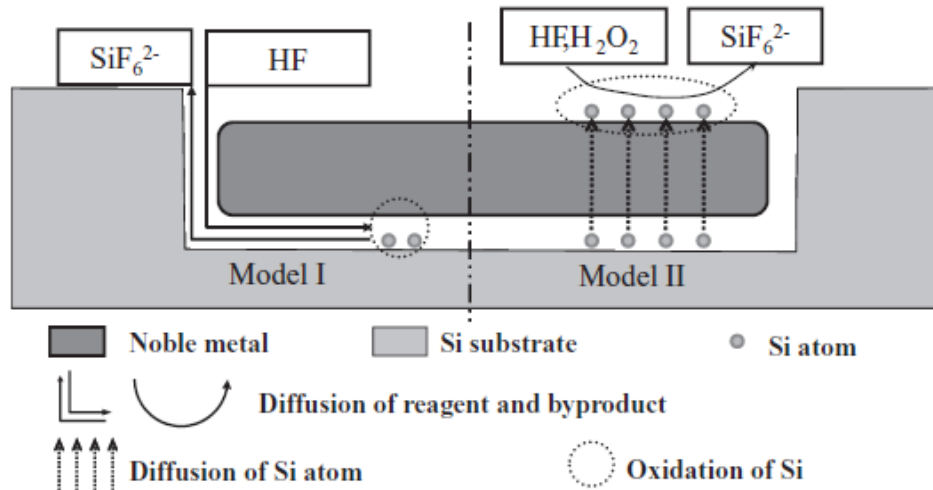


Рисунок 1.3.5. Схема двох можливих дифузійних моделей при хімічному травленні металом. Модель I: реагент і побічний продукт дифундують по межі розподілу між благородним металом і стінкою травленої структури. Модель II: Атом Si розчиняється в благородному металі і дифундує через благородний метал і потім окислюється на поверхні благородного металу.

### Загальний процес травлення

На основі опублікованих результатів орієнтовно пропонується схема, що описує процеси хімічного травлення з допомогою металу (рис. 1.3.6.):

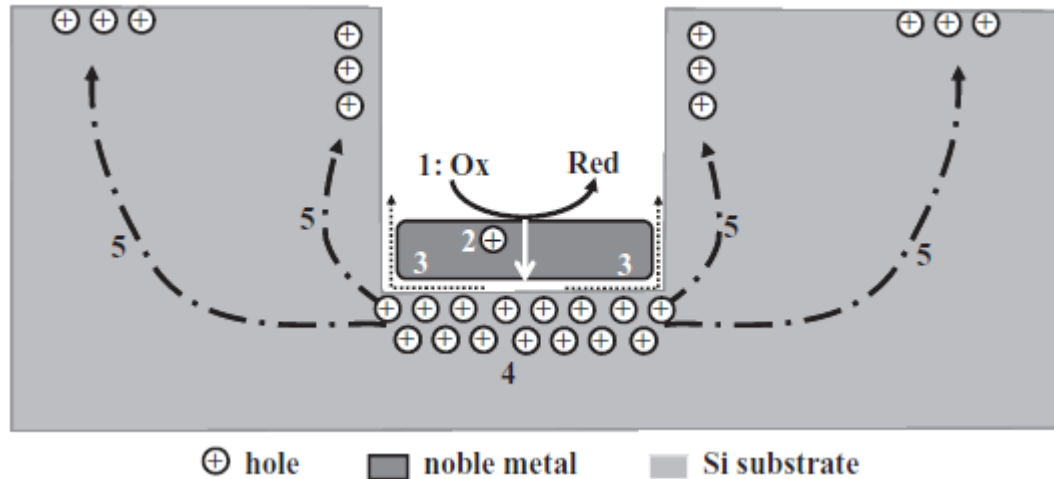


Рисунок 1.3.6. Схема процесів, пов'язаних з металевим хімічним травлінням.

Цифри вказують кроки, наведені нижче

1. Окислювач переважно зникає на поверхні благородного металу внаслідок каталітичної активності благородного металу на відновлення окислювача.
2. Дірки, що утворюються внаслідок відновлення окислювача, дифундують через благородний метал та інжектуються в Si, що контактує з благородним металом.
3. Такий Si окислюється інжекованими дірками і розчиняється на межі поділу Si / метал HF. Реагент (HF) і побічні продукти дифундують уздовж межі поділу між Si і благородним металом.
4. Концентрація дірок має максимум на межі Si / метал. Таким чином, Si, що контактує з металом, травиться набагато швидше в HF, ніж гола поверхня Si без покриття металу.
5. Дірки дифундують від Si під благородним металом до неметалевих ділянок або до стінки пори, якщо швидкість споживання дірок на межі поділу Si / метал менше, ніж швидкість інжекції дірок. Відповідно, неметалеві ділянки або бічні стінки пори можуть бути протруєні і утворюють мікропористий кремній, аналогічний випадку електрохімічного або пляжного травлення.

## Вплив благородних металів на травлення

### Методи осадження благородного металу

У металевому хімічному травленні найчастіше використовуються благородні метали Ag, Au, Pt і Pd. Вони можуть бути нанесені на підкладку Si різними методами, які включають термічне випаровування, розпилення, випаровування електронного пучка, електроосадження, осадження електродів, фокусно-іонно-променеве (ФІП) осадження, або спіні-покриття частинок іншими методами. Для отримання структурованих зразків Si за допомогою металевого хімічного травлення, фізичне осадження у вакуумі (наприклад, термічне випаровування, розпилення і електронне випромінювання) є сприятливим, оскільки морфологія отриманого благородного металу може легше керуватися цими методами. Електричне осадження є простим методом для нанесення благородних металів і зазвичай використовується для відкладання благородних металів, якщо немає суворого попиту на морфологію отриманих травлених структур. Метал, нанесений методом ФІП-осадження, зазвичай супроводжується забрудненням галієм і аморфним вуглецем, а поведінка травлення не передбачувана.

Різнманітні розчини для покриття, що містять іони благородних металів, можуть бути використані для нанесення неелектричних металів на підкладку Si. Покриття є типовим гальванічним процесом, як описано Огата. Вище було, що іони благородного металу інжектують дірки в валентну зону підкладки Si. У цьому процесі іони металів зменшуються і утворюють ядра на поверхні Si. Паралельно дірки, введені в підкладку Si, окисляють Si до оксиду Si.

Обговорення тут буде зосереджено на розчинах, що складаються з іонів HF і благородних металів, оскільки розкидання під такими розчинами є, водночас,

процесом хімічного травлення з металом. Дендритові структури осажденного металу, утворені в ході занурення підкладки Si у розчин, що містить HF і  $Mn^{+}$  ( $M = Ag$  або  $Au$ ), протягом тривалого часу (наприклад, довше 30 хв), крім травлення Si-підкладка (Фігура 4b).

Докладний механізм утворення металевих дендритів та поведінку травлення, які виникають у цій системі, було важко вивести через товсту плівку дендритної структури, що покриває травлені структури Si. Оскільки Si протравлюється в розчині HF /  $AgNO_3$  і в розчині HF /  $KAuCl_4$ , то виявляються подібні травлені структури і подібна дендритна структура металу, тільки експерименти, що досліджують механізм утворення дендритних структур в HF/ $AgNO_3$  буде введено тут.

Гальванічний елемент встановлювали зануренням підкладки Si в розчин HF /  $AgNO_3$ , оскільки електрохімічний потенціал  $Ag^{+}/Ag$  був більш позитивним, ніж енергія Фермі підкладки Si (рис. 1в). У валентну зону Si з  $Ag^{+}$  вводили дірки.  $Ag^{+}$  зводився до елементарних ядер, що утворюють Ag (рис. 4а). Зі збільшенням часу травлення ядра Ag переросли у великі частинки. Одночасно дірки, введені в валентну зону Si через частинки Ag, сприяли локальному окисненню і розчиненню атомів Si під частинками Ag. При розчиненні атомів Si під частинками Ag частинки занурилися в підкладку Si.

Найбільш відомий варіант механізму MACE базується на локалізованій мікроскопічній моделі гальванічної клітини, в якій відбувається безперервне гальванічне зміщення Si за допомогою  $M^{n+}$  ( $M$  - метал,  $n$  - валентність) через відновлення  $M^{n+}$ - $M$  на поверхні Si. В іонних розчинах Pt, Au або Ag велика щільність локальних нано-електрохімічних осередків утворюється на поверхні Si, що покрита частинками металу. Дірки інжектуються в кремній переважно через точки контакту металевих частинок / кремнію, а потім відбувається окислення і розчинення кремнію. Травлення відбувається швидше на контактній точці металевої частинки / кремнію, ніж на бічній стороні.



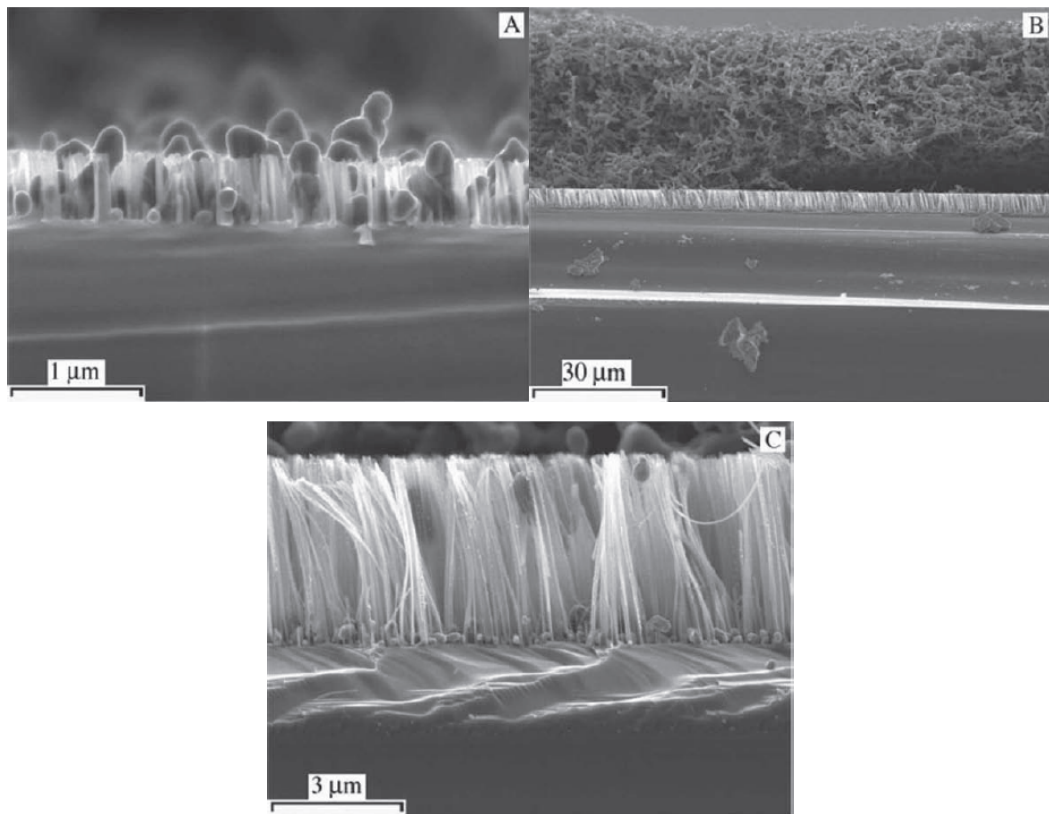


Рисунок 1.3.7. Зображення поперечного перерізу електронної мікроскопії (SEM) субстратів Si (111) р-типу, протравлених HF / AgNO<sub>3</sub> протягом а) 5 хв і б, с) 30 хв.

Перенесення заряду переважно відбувалося на фронті травлення, інтерфейсі між Si і нанесеною частинкою Ag. Таким чином, на боковій стінці протравлених пір не виникало нових ядер, а Ag<sup>+</sup> переважно знижував утворення частинок Ag на дні витравлених пор. Відповідно, ядра Ag перетворилися на дендритні структури (рис. 1.3.7. б, с). Змінюючи концентрацію AgNO<sub>3</sub> і HF, діаметр отриманих нанониток Si (що виникають внаслідок перекриття пор) можна грубо регулювати.

Зазвичай розчини для покриття, що містять HF і іони Pt або Cu, можуть бути використані для відкладання частинок Pt або Cu, але не для травлення Si-підкладки в дроти або пори.

## Тип металу

Морфологія травлених структур змінюється залежно від типу благородного металу, якщо для хімічного травлення в присутності металу використовуються ізольовані частинки. Зазвичай прямі пори утворюються при ізольованому Ag або частинки Au використовуються для сприяння травлення підкладки Si (мал. 5а, b). Поведінка частинок Pt є дещо складною. Зазначені прямі пори (Фігура 5с) або спіральні пори, індуковані електроенергетичними осадженими частинками Pt, були повідомлені Тсуджино. Навпаки, було продемонстровано, що Pt-частинки, нанесені безладним покриттям або розпиленням, переміщалися випадковим чином під час травлення, що призводило до викривлення пір без рівномірного напрямку травлення (рис. 5d).

Специфічний тип благородного металу впливає на швидкість травлення. Швидкість травлення з допомогою Pt була набагато швидше, ніж за допомогою Au. Крім того, пори або дроти на підкладках, протравлених у присутності Pt, зазвичай оточувалися пористим шаром, тоді як навколо пір або нанопроволоки, витравленої з покриття на підкладках вкритих Ag або Au не було виявлено жодного пористого шару. Різниця в швидкості травлення і морфології травлених структур ще не була добре роз'яснена в літературі. Специфічний тип благородного металу впливає на швидкість травлення. Швидкість травлення з допомогою Pt була набагато швидше, ніж за допомогою Au. Крім того, пори або дроти на підкладках, протравлених у присутності Pt, зазвичай оточувалися пористим шаром, тоді як навколо пір або нанопроволоки, витравленої з покриття на підкладках вкритих Ag або Au не було виявлено жодного пористого шару. Різниця в швидкості травлення і морфології травлених структур ще не була добре роз'яснена в літературі.

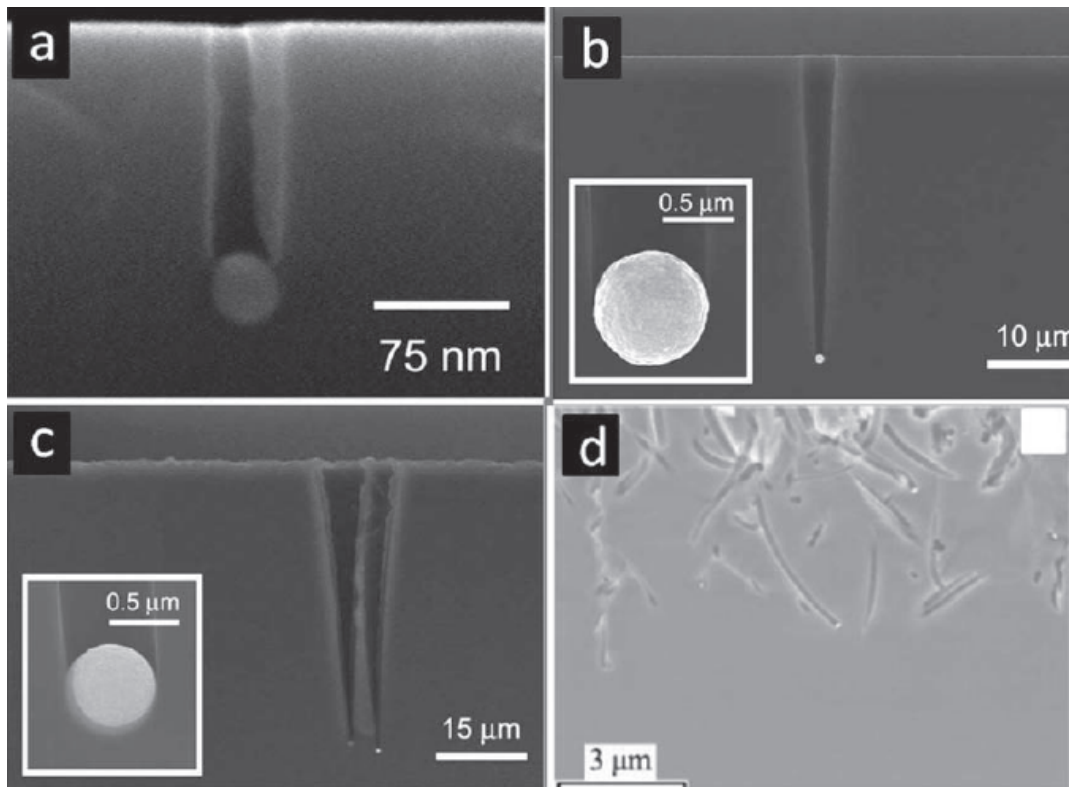


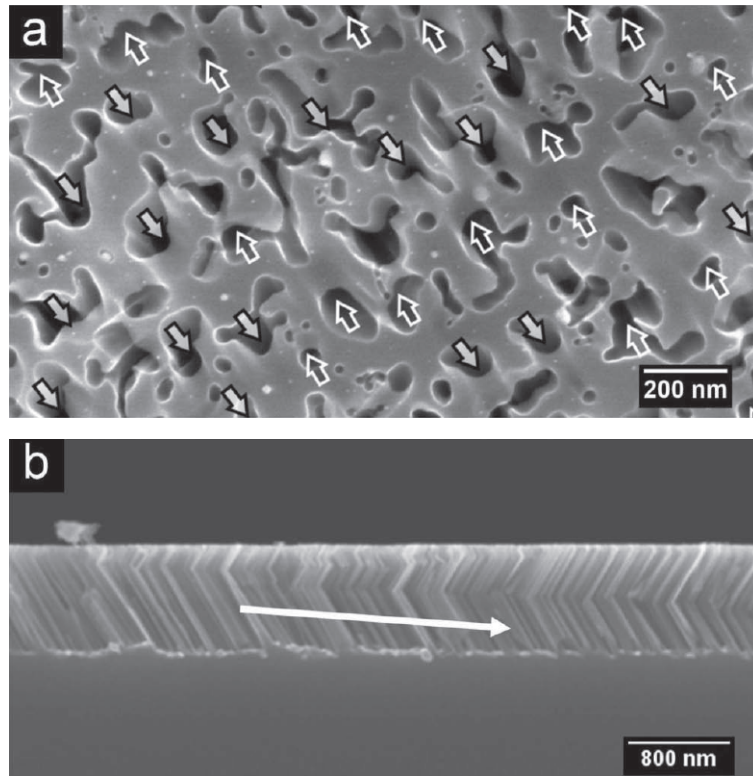
Рисунок 1.4.8. Типові морфології травлених структур з: а) частинками Ag б) частинки Au с, d) частинки Pt.

Можливою причиною може бути різниця в каталітичній активності благородного металу для зниження  $\text{H}_2\text{O}_2$ , хоча немає літератури, яка б безпосередньо порівнювала каталітичну активність частинок Pt, Au і Ag на підкладках Si для  $\text{H}_2\text{O}_2$  скорочення. Як було зазначено вище, для травлення Si необхідно інжектувати дірки. Коли відбувається інжекція більшої кількості дірок, травлення відбувається швидше. Коли вводяться більше дірок, зростає ймовірність того, що дірки дифундують від фронту травлення до боковини витравленої структури (наприклад, пори або дроту), сприяючи утворенню мікропористої структури на бічних стінках травлення. структури.

### Концентрація травника

Концентрації  $\text{H}_2\text{O}_2$  і  $\text{HF}$  впливають не тільки на швидкість травлення, але і на морфології травлених структур. Прямі пори, індуковані частинкою  $\text{Pt}$  в травник з низькою концентрацією  $\text{HF}$  ( $\text{HF}$  (50%):  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%):  $\text{H}_2\text{O}$  = 2: 1: 8;  $v$ :  $v$ :  $v$ ) була оточена конусоподібною пористою структурою. Пориста область на поверхні  $\text{Si}$ -підкладки поширюється на область з діаметром більше 1 мкм, а діаметр центральної прямої циліндричної пори менше 50 нм. Чотириразове збільшення концентрації  $\text{HF}$  ( $\text{HF}$  (50%):  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 10: 1;  $v$ :  $v$ ) різко зменшило розмір навколишньої пористої структури до менш ніж 100 нм. У розчині з 0,15 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ag}$  покритий  $\text{Si}$  був протравлений в пористу структуру з шорсткою поверхнею і широким розподілом діаметрів пор, тоді як 0,3 М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  травника (з іншими умовами травлення зберігалися постійними) призводило до набагато більш гладкій протравленої поверхні. Автор приписував більш гладку поверхню, витрачену з розчину з більш високою концентрацією  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , до більш високої швидкості ін'єкції дірки і згодом більш рівномірно розподілених дірок у порівнянні з випадком з більш низькою концентрацією  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Чартієр систематично вивчав вплив співвідношення  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$  на швидкість травлення та на травлення морфології підкладок  $\text{Si}$  ( $p$ - (100), 1–2) см), на яких виділені окремі частинки  $\text{Ag}$  були осаджені. Морфології травлених структур визначали параметром  $\rho$ , визначеним як  $[\text{HF}] / ([\text{HF}] + [\text{H}_2\text{O}_2])$  (рис. 9). При  $100\% > \rho > 70\%$  частинки  $\text{Ag}$  створювали пори прямого циліндра, діаметри яких добре збігаються з діаметрами частинок  $\text{Ag}$  на дні. При  $70\% > \rho > 20\%$  утворюються конусоподібні пори. Діаметр кінчика пор був таким же, як діаметр частинки  $\text{Ag}$ , що знаходиться там, а дірка пори на поверхні  $\text{Si}$ -підкладки мав діаметр, більший за діаметр частинки  $\text{Ag}$ .



Малюнок 1.4.9. а) Зображення SEM, що відображає морфологію підкладки (110) Si, протравленого частинками Ag з великою відстанню. Відкриті і тверді стрілки вказують на різні напрямки травлення. б) Поперечний переріз SEM зображення, що показує, що частинки Ag змінюють свій напрямок руху зліва направо в послідовності під час травлення. Стрілка показує напрямок поширення.

Для  $\rho$  нижче 30%, конусоподібні пори були оточені мікропористим Si, яка виглядала схожою зі структурою травлення з частинками Pt в низькій концентрації HF. З  $20\% > \rho > 9\%$  Si перетворився на структури з кратерами з діаметрами розкриття декількох мікрометрів. При  $9\% > \rho > 0\%$  не утворювалися ні пористі, ні кратерні структури, а розвинулася макроскопічно гладка, але наноскопічно незріла поверхня.

Зв'язок між морфологією травлення і  $\rho$  пояснюється наступним чином: Для  $100\% > \rho > 70\%$  (тобто високий відсоток HF) швидкість травлення майже повністю визначалася концентрацією  $H_2O_2$  і майже всі дірки, створені в інтерфейсі Ag/Si на кінчику пір, були локально спожиті, оскільки для



розчинення Si (або  $\text{SiO}_x$ , якщо це відбувається як проміжний продукт реакції) було достатньо HF. Коли  $\rho$  було менше 70%, швидкість травлення визначалася концентрацією HF. При цьому швидкість споживання дірок у кінчику пір була меншою, ніж швидкість генерації. Відповідно, невикористані надлишки можуть дифундувати від вершини до бічної стінки пори. Отже, мікропористі Si утворюються на бічній стінці пори. При дуже малому  $\rho$  або дуже високому  $\text{H}_2\text{O}_2$  концентрація, дифузія дірок була виражена і дифузні дірки надходили до кожної піддається поверхні Si підкладки. Отже, окислення і розчинення Si відбуваються повсюдно, а травлення є ізотропною і незалежною від розташування частинок Ag, що призводить до полірування поверхні.

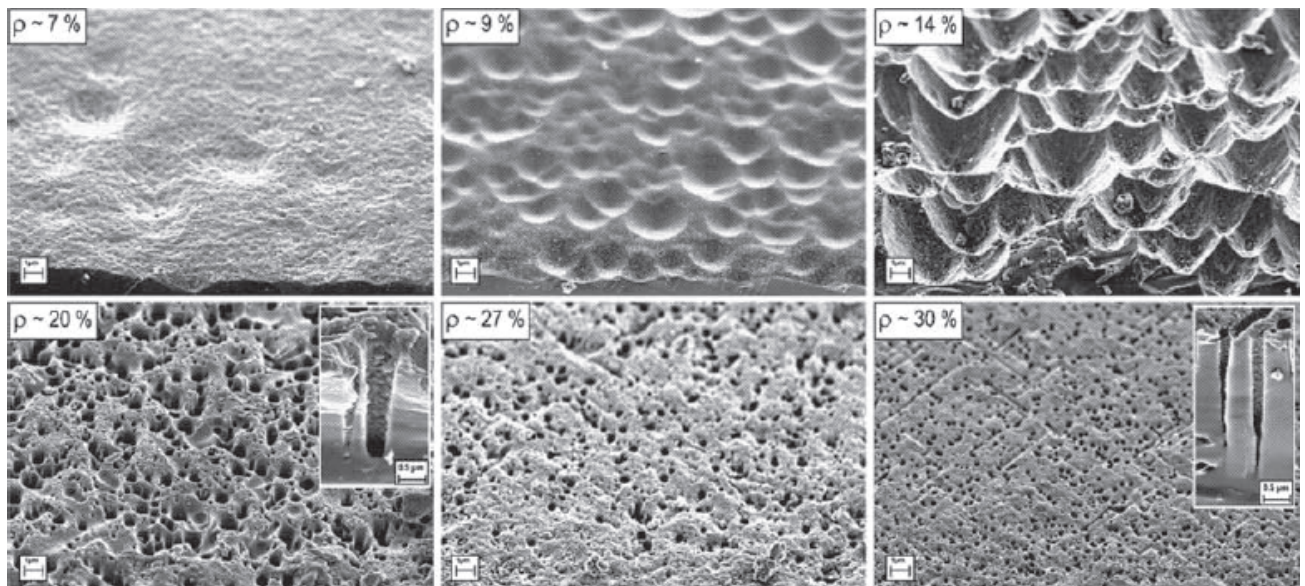


Рисунок 1.4.10. SEM-зображення por-Si (100) підкладок, витравлені в розчинах різних значень  $\rho$ .

Для  $70\% > \rho > 20\%$  модель Чартієра не пояснили, чому дифузні дірки, ймовірно, окислюють Si на бічній стінці і чому формується конусоподібна мікропориста область. Саліван моделював розподіл потенціалу в підкладці Si навколо пори з металом на дні і зображували неоднорідний розподіл потенціалу

#### 1.4. Використання пористого кремнію

Відомо, що пори набувають найрізноманітніших форм і можуть мати вигляд кактуса з відростками, зигзагоподібного колодязя, кореневої системи дерева, циліндричних колон і т.д. Тому різноманіття морфології пір пористого кремнію неминуче призводить до різноманіття оптичних, електричних, механічних характеристик матеріалу. Крім цього необхідно мати на увазі, що стінки пір покриті продуктами електрохімічних реакцій і адсорбованими атомами, хімічний склад яких помітно впливає на властивості пористого кремнію.

#### **Випромінювальні елементи на базі ПК**

Особливий інтерес до дослідження властивостей пористого кремнію виник після виявлення досить ефективної фотолюмінесценції у видимому діапазоні спектра при кімнатній температурі. З точки зору практичного застосування більш важливо явище електролюмінесценції ПК, коли випромінювання виникає під впливом викликаного через структуру струму. У разі створення світлодіодів на основі ПК з ефективністю  $\sim 10\%$  з'явиться можливість їх інтеграції з іншими кремнієвими структурами на одному кристалі. Це досягнення може бути використано для створення оптичних міжз'єднань всередині інтегральних схем, що істотно розширить частотний діапазон останніх. Крім того, світловипромінюючі діоди на основі ПК будуть відрізнятися низькою вартістю, в зв'язку з тим що при їх виготовленні будуть застосовуватися традиційні методи кремнієвої технології, яка в даний час досить добре освоєна.

У фотоніці структури на основі  $\text{por-Si}$  використовуються для модифікації спектра ФЛ власне  $\text{por-Si}$ , органічних барвників і квантових точок, створення інтерференційних дзеркал і генерації оптичних гармонік. Наприклад, в роботі повідомляється про результати дослідження ФЛ барвника LDS 751 ( $\lambda_{\text{ФЛ}} 600\text{-}$

750 нм), впровадженого з розчину в відокремлений і подвійний пов'язаний por-Si Мікрорезонатори. Для обох випадків автори, спостерігали звуження лінії люмінесценції барвника і зростання її амплітуди, супроводжувані просторовою модуляцією випромінювання.

### **Використання у сенсориці**

Велика кількість робіт з використанням фотонних структур на por-Si, присвячене створенню сенсорів, заснованих на ефекті зсуву спектра їх відображення при сорбції в порах різних молекул. Фізично це явище пов'язане зі зміною ефективного показника заломлення пористих шарів кремнію в процесі сорбції.

Для створення датчиків і сенсорів такого роду використовують як моно або двошарові структури por-Si, так і багат шарові Брегівські дзеркала і мікрорезонатори, які не володіють власною ФЛ. Такий підхід обумовлений необхідністю мати пори досить великого розміру для ефективного впровадження в них досліджуваних молекул. З метою стабілізації властивостей por-Si фотонних структур, вони в ряді випадків піддаються попередньому відпалу, для формування на поверхні оксидного шару. Найчастіше досліджувані молекули вводяться в шари por-Si з розчину з подальшим висушуванням і промиванням, хоча є випадки нанесення аналіту і з газової фази.

В цілому подібні сенсори не можуть відрізнитися високою селективністю, так як на зміну спектра відбиття впливає не тільки тип молекул аналіту, а й їх концентрація. Для подолання даного недоліку в por-Si був використаний мікрорезонатор, що володіє власною ФЛ, а в якості досліджуваних молекул - спирти і граничні вуглеводні. В отриманій двопараметричній системі поряд із



зсувом резонансного піку в спектрі відображення мікрорезонатора спостерігалось гасіння ФЛ por-Si, обумовлене зміною діелектричної проникності шарів por-Si. В іншій роботі, де por-Si мікрорезонатор використовували для детектування молекул тринітротолуолу (ТНТ), для поліпшення секолективних використаній ефект гасіння флуоресценції не найбільш por-Si, а шару органічного напівпровідника МЕН-PPV, нанесеного на поверхню мікрорезонатора.

Найбільш перспективною сферою застосування por-Si фотонних структур є біосенсорика. У цій області існують роботи, присвячені детектування білків, ферментів, ДНК і навіть бактерій. При цьому вказується на можливість не тільки якісного, але й кількісного аналізу.

Селективність при створенні біосенсорів на основі por-Si досягається за рахунок попередньої хімічної модифікації поверхні por-Si. Так в роботі показана можливість селективної іммобілізації Брегговского por-Si дзеркала цільової ДНК, при цьому розчин інший ДНК не чинив на спектр відображення дзеркала жодного помітного впливу.

Окремо можна виділити можливість детектування за допомогою por-Si мікрорезонатора такого великого об'єкта як бактерія. Хоча розмір пір por-Si істотно менше розміру бактерії, попередня модифікація поверхні por-Si дозволяє здійснити селективне прикріплення D-alanyl-D-alanine of bacteria, який володіє малими розмірами і здатний до проникнення в пори,

З наведеного прикладу видно, що геометричний розмір пір може бути ще одним параметром для досягнення селективності при створенні біосенсорів. Подібний підхід ефективно використаний в роботі , де на основі подвійного шару мезопористого кремнію здійснено моніторинг активності ферменту в реальному часі.

На закінчення слід зазначити можливість об'єднання методів детектування люмінесценції і спектрів відбиття в рамках однієї фотонної структури на базі  $\text{por-Si}$ . Впровадження глюкозооксидаза (володіє природною ФЛ) і міченого барвником стрептавідину в фотонні структури на базі  $\text{por-Si}$  (моношар, дзеркало і мікрорезонатора) призводить до зсуву спектрів відбиття в червону область. Додатковим каналом детектування, який суттєво підвищує вірогідність аналізу, служить сигнал ФЛ, який помітно вище для дзеркала і мікрорезонатора в порівнянні з моношаром  $\text{por-Si}$ .

### Застосування у виготовленні ФЕП

Іншою важливою сферою застосування пористого кремнію є сонячна енергетика. В даний час для виготовлення фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) сонячної енергії застосовуються різні напівпровідникові матеріали, в тому числі кремній. Так як сонячні батареї повинні займати досить великі площі, вартість кремнію, використовуваного в якості підкладок для ФЕП, повинна бути досить низькою.

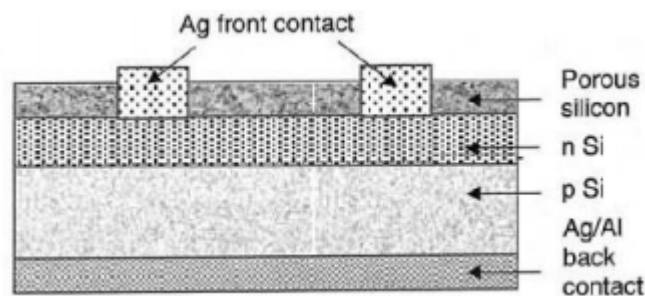


Рис. 1.5.1. Структура ФЕП з антивідбивним шаром ПК

У сонячній енергетиці широко застосовується так званий кремній «сонячної якості». Такий кремній має р-тип провідності, питомий опір  $\approx 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , час життя неосновних нерівноважних носіїв заряду не менше кількох десятків мікросекунд. Для того щоб ФЕП на основі кремнію були конкурентоздатні, потрібно знижувати собівартість їх виготовлення і збільшувати їх ефективність.

Одним з напрямків підвищення ефективності кремнієвих ФЕП є використання шарів ПК. Аналіз численних публікацій дозволив виділити наступні основні напрямки використання ПК при виготовленні ФЕП:

- антиотражающее покриття;
- буферний шар для вирощування активних епітаксійних шарів;
- внутрішній шар, що відображає;
- активний шар.

### **Наноструктуровані контейнери**

Пористі Si-структури придатні для завантаження, зберігання, транспортування та ефективного вивільнення ув'язнених у них лікарських речовин. При цьому виникає цілий ряд переваг перед іншими способами доставки. Зокрема, введення ліків на наноструктурованих носії поблизу цільового органу дозволяє значно знизити концентрацію препарату в інших тканинах при збереженні ефективної концентрації в ураженій області, що дозволяє зменшити побічні ефекти. Потрапляючи в організм, лікарський контейнер зустрічається з рядом біологічних, хімічних і фізичних бар'єрів, таких як, наприклад, руйнівна дія ферментів, атака імунної системи і клітинні мембрани. У зв'язку з цим наноконтейнер бути міцним, біосумісним та біодоступним. Розмір пір, морфологію і хімію поверхні можна змінювати в процесі отримання пористого Si і його подальшої обробки. Змінюючи розмір пор і хімію поверхні, можна забезпечити необхідні сорбційні характеристики для конкретного виду лік

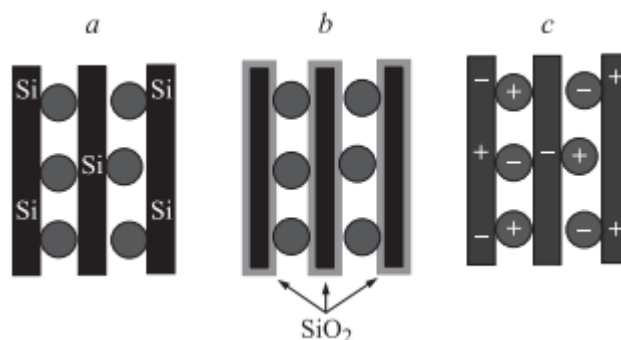


Рис. 1.5.2. Способи завантаження ліків в кремнієвий контейнер:

а - ковалентное зв'язування, b - окислення, c - електростатичні взаємодії

Можна також змінювати розмір і форму самих частинок. Пористий кремній може бути виготовлений у вигляді плівки, мікроіголок, чіпа і ін.. Кремнієва матриця може бути як одношарової, так і двошаровою.

Введення ліків в пори кремнієвого контейнера, його завантаження, може здійснюватися різними способами, найкращим з яких є просочення основи розчинами лікарських препаратів або ж їх адсорбція із розчинів шляхом тривалого витримування пористого Si в розчині, що містить ліки. Ефективність лікарського завантаження залежить від ступеня пористості частки. Ліки можуть бути іммобілізовано в кремнієвому контейнері трьома способами: шляхом ковалентного зв'язування, окислення і електростатичних взаємодій. Пористі кремнієві структури є легкодоступними для завантаження як гідрофільних, так і гідрофобних молекул. Кінетика вивільнення лік контролюється зміною хімічних властивостей пористої кремнієвої матриці. Змінюючи властивості поверхні пористого Si, можна здійснювати контрольоване вивільнення ліки, продовжуючи термін ефективного його використання до тижнів, місяців і навіть років. В англійській літературі пористі контейнери прийнято позначати як S1MPs (stage 1 mesoporous particles), а завантажуються в них речовини - S2NPs (stage 2 nanoparticles). Пористі контейнери з великим розміром пір позначають LP (large-pore), контейнери з малим розміром пір - SP (small-pore).

Наноконтейнер повинен мати здатність до біодеградації. Біодеградація матеріалів називається здатність частково або повністю розчинятися або хімічно перетворюватися, не надаючи токсичної дії на клітини і тканини, з подальшим виведенням з організму. Протилежним біодеградації властивістю є біоустійкість, яка характеризує здатність біоматеріалу протистояти протягом необхідного проміжку часу комплексному впливу навколишнього середовища і тканин, зберігаючи при цьому свої вихідні фізико-хімічні, механічні та біологічні, а також функціональні властивості. Аналіз даних світової літератури підтверджує наявність у пористого Si здатності як до біодеградації, так і біоустійкості. Це пов'язано з тим, що пористий Si здатний перетворюватися в ортокремнієву кислоту, щозазвичай міститься в їжі і тому піддану метаболізму



Ортокремнієвої кислота потім проходить через ниркові каналці і виводиться з сечею. Групою американських вчених було показано, що люмінісцентні наночастинки por-Si (LPSiNPs) здатні до саморуйнування в нирках за відносно короткий період часу з утворенням нетоксичного ортокремнієвої кислоти. Здатність до біодеградації оцінювали по зміні інтенсивності фотолюмінісценції LPSiNPs. Вміщені в біологічний розчин (фосфатно-сольовий буфер (PBS), pH = 7.4, 37°C), Si частки досить швидко втрачали свою люмінісценцію і саморуйнується.

Оскільки руйнування LPSiNPs може чинити негативний вплив на органи, пов'язаний з виведенням Si частинок з організму, було досліджено токсичність LPSiNPs для тканин нирок, печінки і селезінки мишей через 1 і 7 днів після введення LPSiNPs. Гістологічно не спостерігали будь-яких наслідків прояви токсичності в цих органах щодо контролю, гепатоцити в зразках печінки не мали будь-яких змін, однак синуси печінки виглядали роздутими через 1 день

після введення. Нормальну морфологію клітин спостерігали через 4 тижні після введення.

### Використання пористого кремнію в боротьбі з онкологічними захворюваннями

Останнім часом Si наночастинки все частіше стали застосовувати для лікування онкологічних захворювань. Так було показано, що Si нанокристали можуть виступати в якості ефективних фотосенсибілізаторів активного кисню. даний вид порушеної молекулярного кисню відрізняється високою хімічною активністю, що зумовлює його застосування для фотодинамічної терапії онкологічних захворювань.

Оскільки фізико-хімічні властивості поверхні пористого Si піддаються майже будь-яким перетворенням, Si частки можна використовувати в якості сенсорів для виявлення невеликих за розміром пухлин, а також для візуалізації не видалених в процесі хірургічної операції залишків пухлинної тканини.

Для цих цілей в роботі використовували люмінісцентні кремнієві пористі наночастинки (LPSiNPs). Показано, що введення декстрану, з'єднаного з LPSiNPs (D-LPSiNPs), мишам з перещеплюваної пухлиною MDA-MB-435 призводить до пасивного накопичення пористого Si в пухлини. In vivo зображення флюоресценції і гістологія підтверджують присутність D-LPSiNPs в пухлини. Отже, по флюоресценції LPSiNPs можна визначити навіть найменші за розміром пухлини або не видалені хірургом пухлинні тканини.



Рис.1.5.3. Основні сфери використання ПК

Щодо простої технології отримання, велика площа поверхні і діаметр пір мезопористого Si, що піддається регулюванню, роблять вельми привабливим його використання для спрямованої доставки ліків. Укладені в Si контейнер ліки уникає фізикохімічних впливів і вивільняється контрольованим чином. Пористі контейнери можуть бути використані для завантаження як гідрофільних, так і гідрофобних молекул. Кінетика вивільнення ліків контролюється зміною фізико-хімічних властивостей контейнера. Змінюючи властивості поверхні контейнера, можна здійснювати контрольоване вивільнення ліки, продовжуючи термін ефективного його використання до тижнів, місяців і років. Незвичайні оптичні та електричні властивості Si дозволяють використовувати його в якості сенсора для діагностики і лікування захворювань, а також для лікарського скринінгу.

Міцність і біосумісність матеріалу сприяють широкому застосуванню Si в ортопедії і тканинній інженерії. Використання наноматеріалів пов'язано з великим ризиком внаслідок високої токсичності або самих наночастинок (які

здатні добре проникати в тканини, але з працею піддаються метаболізму), або токсичності елементів, що входять до їх складу. На відміну від інших наноструктурованих матеріалів, для пористого Si показано практично повна відсутність токсичності, а також наявність здатності до біодеградації. Все це відкриває перспективи для використання пористого Si в терапії та діагностиці різних захворювань.

## 2. Експериментальна частина

### 2.1. Виготовлення зразків пористого кремнію

За планом ми мали підготувати зразки ПК за допомогою методу хімічного травлення в присутності металів найрізноманітніших видів – зразки, протравлені Cu, Ag, Au (двох видів) на протязі різних проміжків часу. В частині зразків наночастинки металів планувалося залишити, але в більшості – видалити.

Маючи на озброєнні інформацію з [ ] щодо технології виготовлення зразків пористого кремнію і молярної концентрації необхідних для здійснення хімічного травлення в присутності металів речовин, ми провели розрахунки мас речовин.

Для розрахунку маси речовини було використано прості формули:

$$n = m/M$$

$$C = n/V$$



Де  $n$  – кількість речовини (г/моль),  $C$  – молярна концентрація (моль/л),  $m$  – маса речовини,  $M$  – молярна маса (моль),  $V$  – об'єм речовини (літр).

Назва речовини	$M$ , моль	$C$ , моль/л	$m$ (на 100 мл), г
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	187,5	0,02	0,375
$\text{HF}$	20	5,8	11,6
$\text{H}_2\text{O}_2$	34	0,5	1,7
$\text{AgNO}_3$	187,5	0,005	4,35
$\text{HF}$	20	4,8	9,6
$\text{H}_2\text{O}_2$	34	0,2	0,68
Для травлення золотом			
$\text{HF}$	20	4,8	9,6
$\text{H}_2\text{O}_2$	34	0,2	0,68

Таблиця 2.1. Таблиця розрахованих пропорцій хімічних речовин

Також були визначені необхідні об'єми речовин. 25 мл  $\text{HF}$  та 2 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$  та 20,8 мл  $\text{HF}$  та 0,81 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Виористовуючи вираховані пропорції нами були підготовлені розчини для травлення. В якості підкладки ми використовували пластини монокристалічноо кремнію КДБ-10 (кремній легований бором) та КСД (кремній легований сурьмою). Перед процесом травлення пластини було очищено за допомогою розчину аміаку (65 мл) та  $\text{H}_2\text{O}_2$  (130 мл). Розчин було поставлено на вогонь, доведено до кипіння. Потім зразки було поміщено до розчину (доведеног до кипіння).

Для виготовлення ПК с наночастинками міді ми використовували одностадійний процес травлення та протравили зразки на протязі різних часових проміжків (30, 40 та 50 хвилин), потім більша частина зразків була

очищена від нанокристалів міді за допомогою  $\text{HNO}_3$  (частина зразків пройшла швидке очищення, частина – 30 хвилинний процес очищення). Мідь наносилася

Для виготовлення ПК с наночастинками срібла ми використовували двостадійний процес хімічного травлення та підготували велику кількість зразків з різними показниками травлення в першій (5, 10 та 15 хвилин) та другій стадії (30, 40, 50 хвилин). Згодом половина зразків була очищена від нанокристалів металу.

Для виготовлення ПК з нанокристалами золота ми використали одностадійний процес травлення аналогічно до випадку з мідю. Відмінність полягала у тому, що зразки з золотом не були очищені і тривалися на протязі більшого часу. Також слід відмітити, що золото наносилося з двох розчинів: розчин №6 та колоїдний розчин «40-50нм» (розмір наночастинок золота).

Як результат ми виготовили 29 повністю різних зразків, що мають розміри приблизно 1x2 см. Для порівняння характеристик зі звичайним монокристалічним кремнієм ми також використовували два «оригінальних» зразка КДБ та КСД.

№	Назва зразку	Час травлення, хв
1	КСД	-
2	КДБ	-
3	Cu (не очищений)	30
4	Cu (не очищений)	40
5	Cu (не очищений)	50
6	Cu (швидка очистка)	30
7	Cu (швидка очистка)	40
8	Cu (швидка очистка)	50
9	Cu (30 хв. очистка)	30
10	Cu (30 хв. очистка)	40

11	Cu (30 хв. очистка)	50
12	Au(№6)	40
13	Au(№6)	50
14	Au(№6)	60
15	Au(40-50нм)	40
16	Au(40-50нм)	50
17	Au(40-50нм)	60
18	Ag(очищений)	5-50
19	Ag(не очищений)	5-50
20	Ag(очищений)	10-30
21	Ag(очищений)	10-40
22	Ag(очищений)	10-50
23	Ag(очищений)	15-30
24	Ag(очищений)	15-40
25	Ag(очищений)	15-50
26	Ag(не очищений)	15-30
27	Ag(не очищений)	15-40
28	Ag(не очищений)	15-50
29	Ag(не очищений)	10-30
30	Ag(не очищений)	10-40
31	Ag(не очищений)	10-50

Таблиця 2.1. Перелік досліджуваних зразків

## 2.2. Дослідження морфології поверхні

Використовуючи растровий електронний мікроскоп (РЕМ), ми отримали детальні знімки поверхні виготовлених зразків.

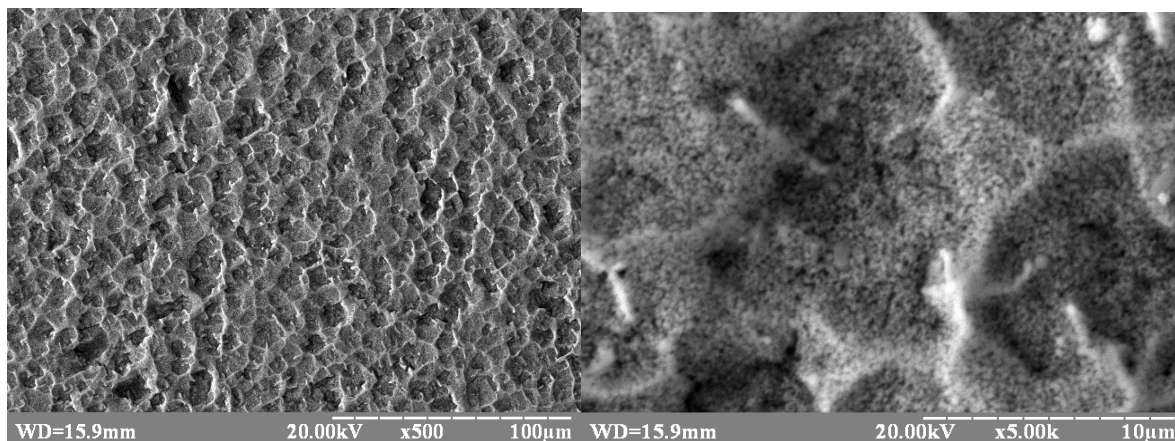


Рис.2.2.1. Поверхня зразку, протравленого 50 хвилин в присутності Cu. На нижньому знімку можна побачити високу концентрацію пор

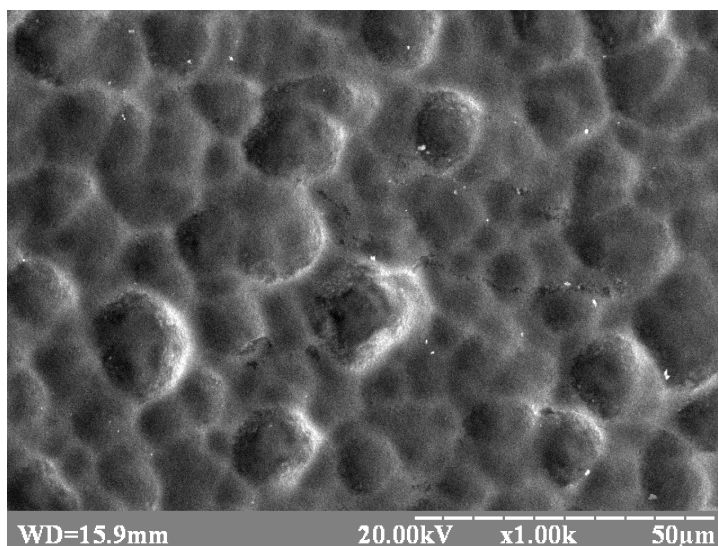


Рис.2.2.2. Поверхня зразку, протравленого 50 хвилин в присутності Cu і потім швидко очищеного

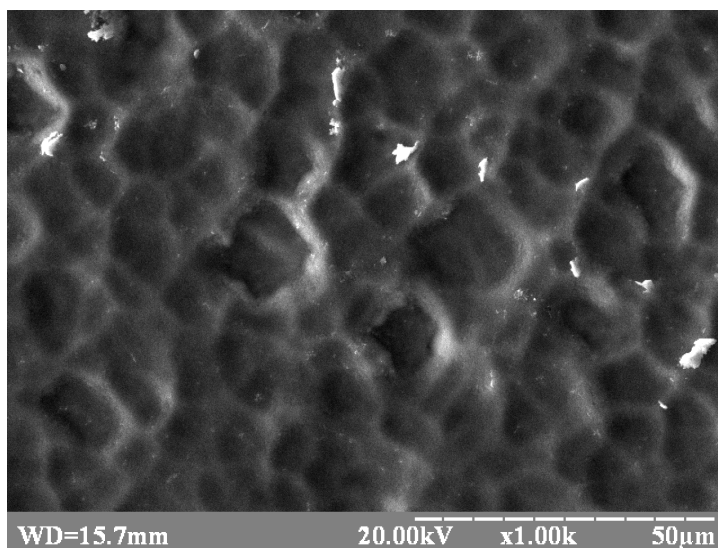
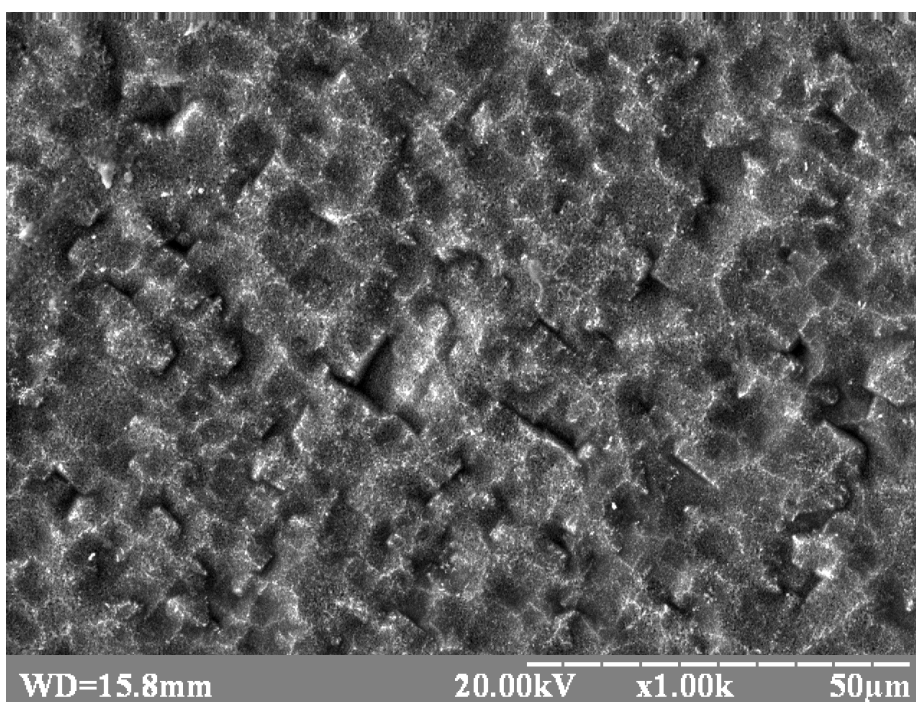


Рис.2.2.3. Поверхня зразку, протравленого в Си 50 хв. і потім очищеного на протязі 30 хв.



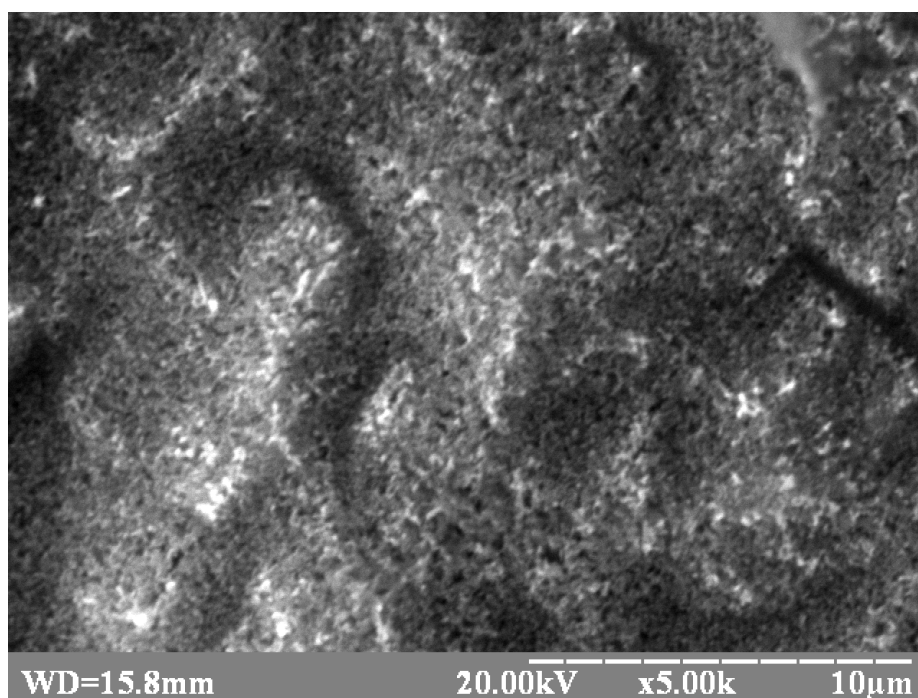


Рис. 2.2.4. Зразок ПК, протравленого в присутності срібла

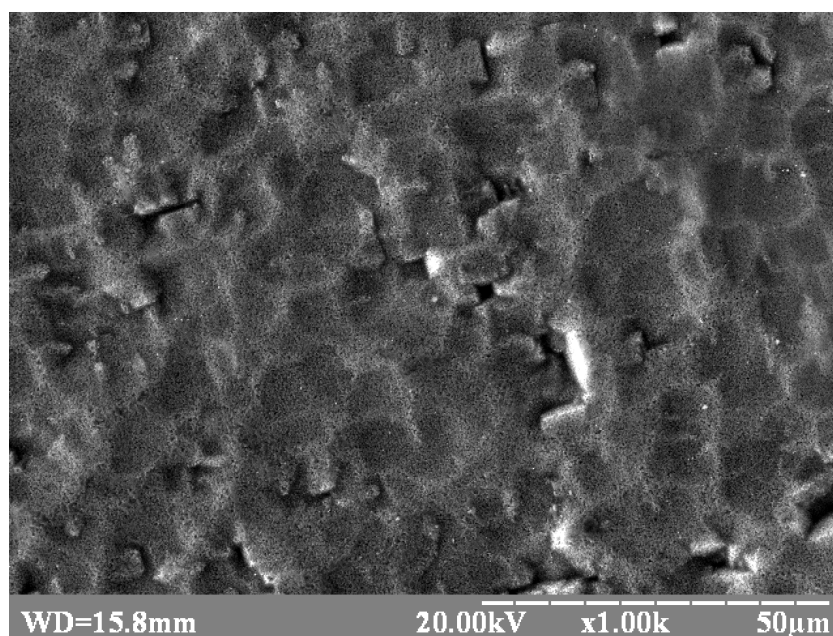


Рис. 2.2.5. Зразок ПК, протравленого в присутності срібла і потім очищеного

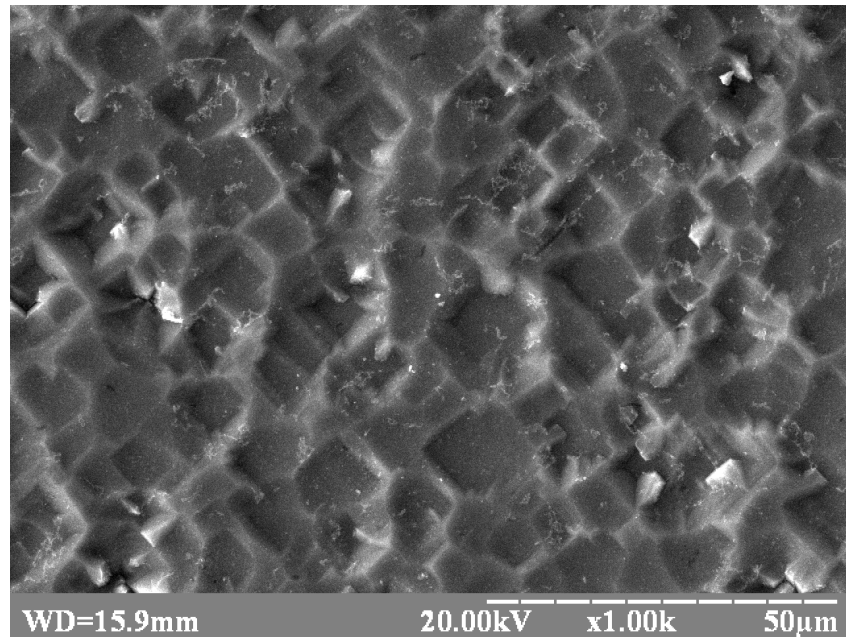


Рис. 2.2.6. Зразок ПК, протравлений в присутності золота

Також за допомогою обладнання в лабораторії були отримані дані про хімічний склад зразків ПК.

Неочищені зразки з частинками Cu мають дуже високий вміст цього металу (89,82%)

Очищені методом швидкої очистки зразки з частинками Cu мають вміст Cu – 0,56%.

Очищені 30 хв. очисткою зразки з наночастинками Cu мають вміст Cu – 0,18%.

Неочищені зразки ПК с наночастинками Ag мають вміст срібла – 4,37%.

Очищені зразки ПК с наночастинками Ag мають вміст срібла – 0,15%.

Зразки ПК с наночастинками Au №6 мають вміст золота 0,53%.

### 2.3. Визначення часу життя носіїв заряду

Суттєвою особливістю напівпровідників, що відрізняє їх від металів, є те, що концентрація носіїв заряду в напівпровідниках не є постійною та може

змінюватися під дією різних факторів. Так чим вище температура, тим більше електронів з донорних рівней переходить до зони провідності та приймають участь в протіканні струму. При достатньо високій температурі до зони переходять практично всі електрони з донорів, а при ще більш високій температурі починається перехід електронів з валентної зони.

Кожній температурі відповідає своя рівноважна концентрація електронів та дірок.

В напівпровідниках можна різними способами підвищити концентрацію вище рівноважної. Наприклад, при опроміненні напівпровідника світлом з енергією квантів більшою за енергію збудження донорного рівня, концентрація електронів може бути більшою за рівноважну через перехід електронів з донорних рівней в зону провідності. Аналогічно, перехід електронів з валентної зони на акцепторний рівень при поглинанні світлового кванта утворює дірку в валентній зоні. Якщо енергія кванту більше, ніж ширина забороненої зони то  $\Delta E_g$ , то світло може спричинити перехід електрона з валентної зони в зону провідності, утворюючи одночасно вільний електрон в зоні провідності та дірку в валентній зоні. Це явище називається генерацією ноїв заряду.

Кількість електронів та дірок може зростати при освітленні нескінченно. Електрон за певних умов може заповнити вільний енергетичний рівень в валентній зоні (дірку), віддавши надлишкову енергію кристалічній решітці. Цей процес називають рекомбінацією.

#### 2.4. Вимірювання часу життя

Вже досить давно убуло запропоновано декілька десятків методик виміру часу життя носіїв заряду. Вибір тої чи іншої методики визначається необхідністю вимірювати саме ті часи життя, що визначають роботу відповідних напівпровідникових приладів. Наприклад, для напівпровідника n-



типу  $\tau_p$  – час життя неосновних носіїв (дірок) визначає коефіцієнт підсилення по току для біполярних транзисторів, величину обернених струмів діодів та транзисторів, ККД сонячних батарей.

В нашому випадку показники часу життя впливають на два аспекти:

1. Отримання якісного сигналу на приладах, працюючих завдяки появі неврівноважених носіїв заряду. В такому разі важливо, щоб час життя носіїв заряду не був занадто малий, інакше носії заряду просто рекомбінують, не досягнувши електродів і, відповідно, не створивши сигналу.
2. Важливо враховувати час життя носіїв заряду та час між імпульсами сигналів, що отримує сенсор. Якщо наступний сигнал подається на невідновлений (тобто носії заряду ще не рекомбінували) сенсор, то відбувається накопичення некомпенсованих носіїв в результаті чого отримана сенсором інформація спотворюється.

В більшості випадків бажано вимірювати час життя при малих рівнях інжекції. Час життя можна визначити або за затуханням збиткової провідності з часом або з просторового розподілу розподілу збиткових носіїв заряду. В першому випадку визначається безпосередньо час життя, в другому – зазвичай довжина дифузії неврівноважених носіїв заряду  $L$ , що пов'язана з часом життя співвідношенням.

$$L = (D\tau)^{1/2} \quad (2.4.1)$$

Де  $D$  – коефіцієнт дифузії

$\tau$  – час життя.

Вимірюючи величину  $L$  та знаючи  $D$  вимірюють  $\tau$

Традиційно найбільш прийнятними методами виміру  $\tau$  серед стаціонарних методів є:

- Метод виміру дифузійної довжини (використання рухомого світлового зонду)
- Метод модуляції в точковому контакті
- Метод визначення часу життя по виміру фотоелектомагнітного ефекта і стаціонарної провідності.

Серед нестаціонарних методів зазвичай використовують:

- Імпульсний метод затухання фотопровідності (фотоінжекційний метод)
- Метод із застосуванням р-n переходу

Для виміру часу життя неврівноважених носіїв заряду ми обрали метод модуляції в точковому контакті, виходячи з наступних переваг цього методу:

- Час наростання та спаду сигналу є достатнім (1-1,5мкс, згідно до характеристик ІЧ світлодіода, тобто зазвичай менше 10% похибки) для вимірювання часу життя носіїв заряду починаючи принаймні з 10 мкс.
- Простота отримання прямокутних відносно потужних імпульсів світла. Інтенсивність регулюється током через ІЧ-світлодіод. Є можливість порівнювати результати при різних інтенсивностях (рівнях інжекції).

Метод модуляції провідності використовує явище модуляції розподіленого опору точкового контакту метала з напівпровідником при введенні неосновних носіїв. Носії вводяться у зразок напівпровідника через точковий контакт, подається другий імпульс за допомогою імпульса струму. Через деякий час  $t$  (час затримки), на протязі якого відбуваються рекомбінація та дифузія носіїв, введених першим імпульсом, подається другий імпульс. Падіння напруги на точковому контакті спостерігається за допомогою осцилографа (в нашому випадку все також фіксувала комп'ютерна програма).

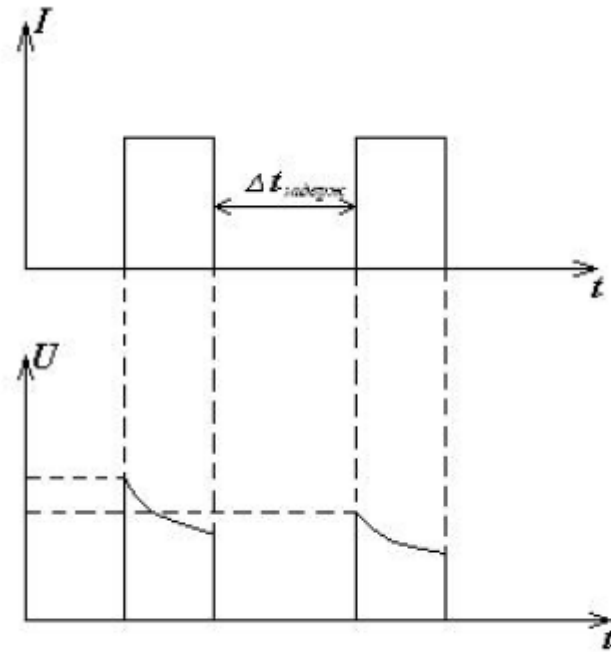


Рис. 2.4.1. Метод модуляції провідності

$\Delta t_{\text{задерж}}$  — час затримки

Зменшення опору, що відбувається при введенні носіїв, призводить до зменшення падіння напруги на точковому контакті. Оскільки струм залишається постійним (Рис. 2.4.1. верх), імпульс напруги не повторює форми імпульса струму. Він має спадання, обумовлене ростом концентрації носіїв. Після припинення першого імпульса струму число невідновлених носіїв зменшується в результаті рекомбінації, тому розподілений опір контакту починає повертатися до вихідної величини, збільшуючись із часом. Чим більшим буде час затримки тим меншою буде різниця між першим та другим імпульсами напруги.

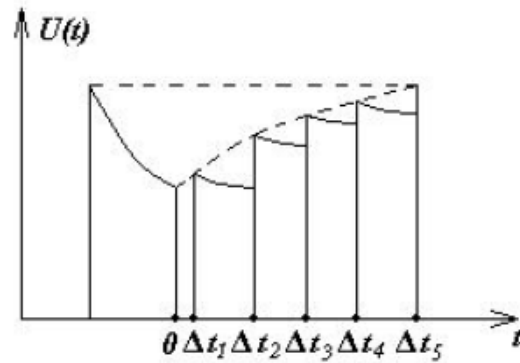


Рис.2.4.2. Залежність амплітуди другого імпульсу від часу затримки

Огинаюча цих імпульсів являє собою закон росту опору точового конаткту і, відповідно, повторює закон зменшення кількості неосновних носіїв в результаті рекомбінації.

Пристрій складається з освітлювача, в якості якого використовувався імпульсний світлодіод інфрачервоного діапазона, оптичної системи та осцилографа С1-83. До зразка притискався вольфрамовий зонд, що мав функцію колектора.

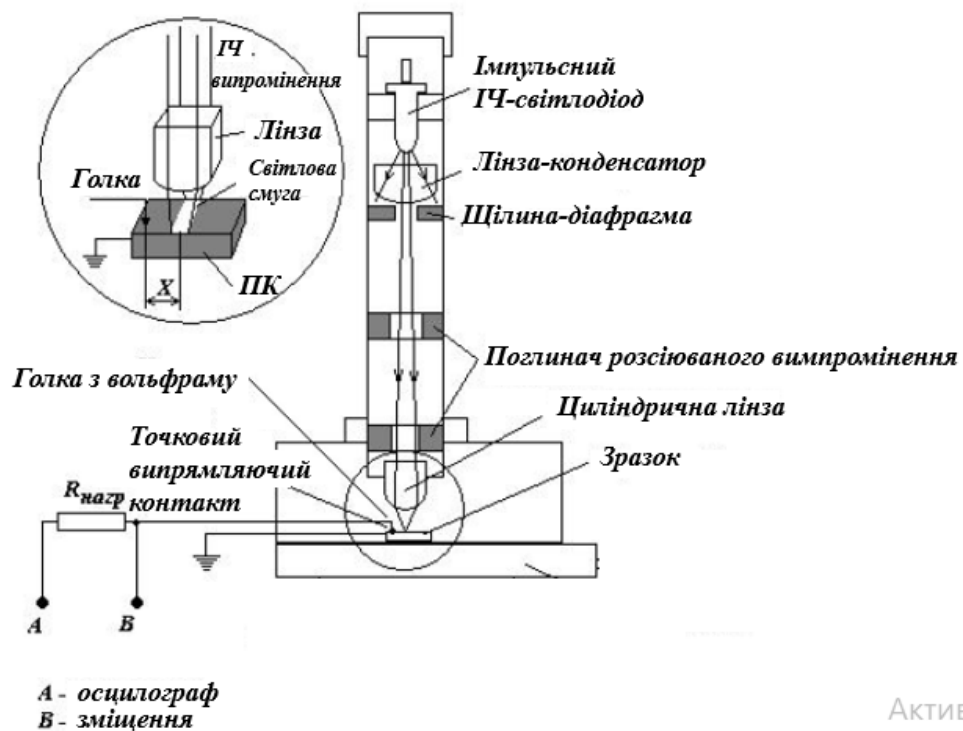


Рис.2.4.3. Схема пристрою для вимірювання часу життя носіїв заряду

Установка включає в себе блок генерації двох імпульсів, що дозволяє змінювати затримки між імпульсами. Вимірюючи різницю амплітуд імпульсів в залежності від затримки між ними можна визначити життя невірноважених носіїв заряду в зразку.

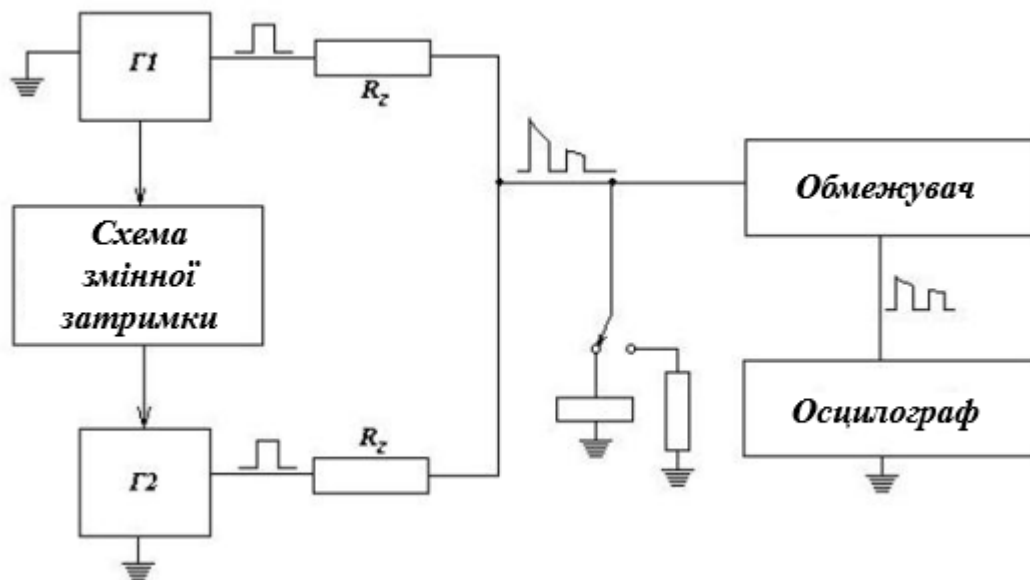


Рис. 2.4.4. Схема установки для вимірювання часу життя носіїв заряду

## 2.5. Результати вимірювання часу життя

За допомогою вимірювальної установки та комп'ютерної програми нам вдалося отримати релаксаційні (генераційно-рекомбінаційні) характеристики та виміряти час життя невірноважених носіїв заряду.

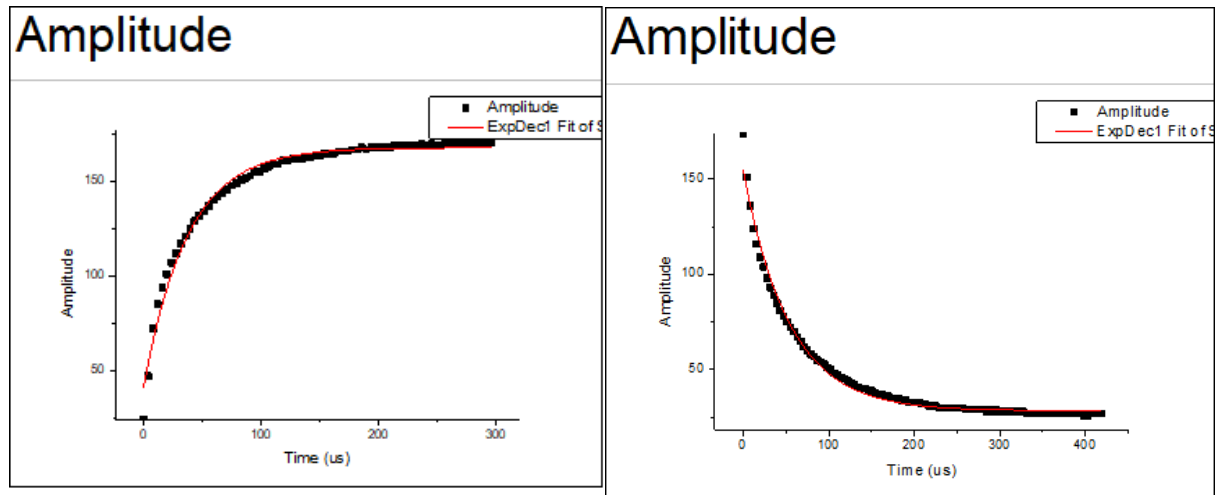


Рис.2.5.1. Релаксаційна характеристика монокристалічного кремнію (зразок №1 КСД)

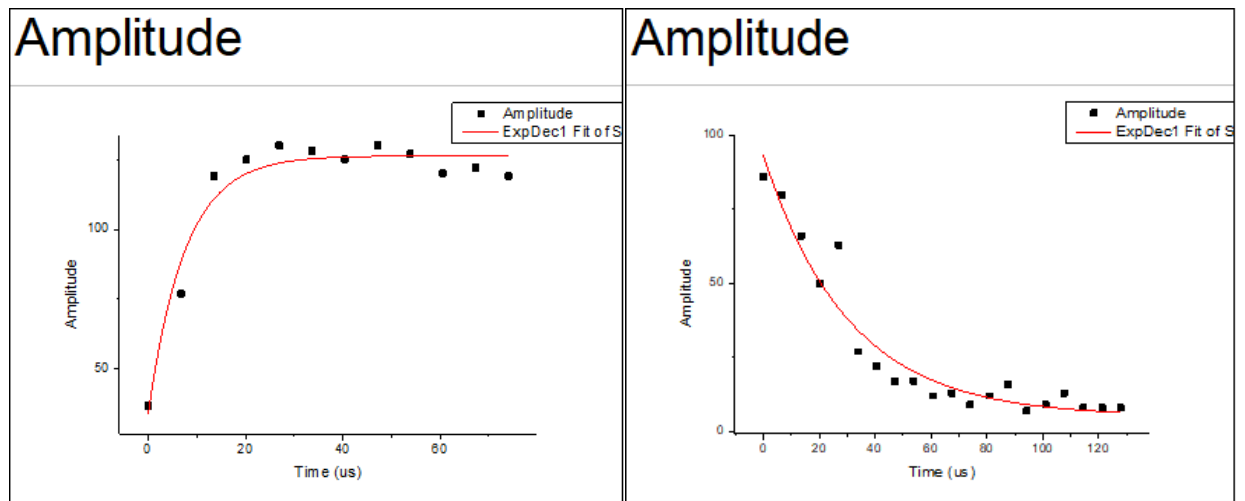


Рис. 2.5.2. Релаксаційна характеристика зразку №7 (ПК протравлений частинками міді і потім швидко очищений). Має дуже маленький показник часу життя носіїв заряду.

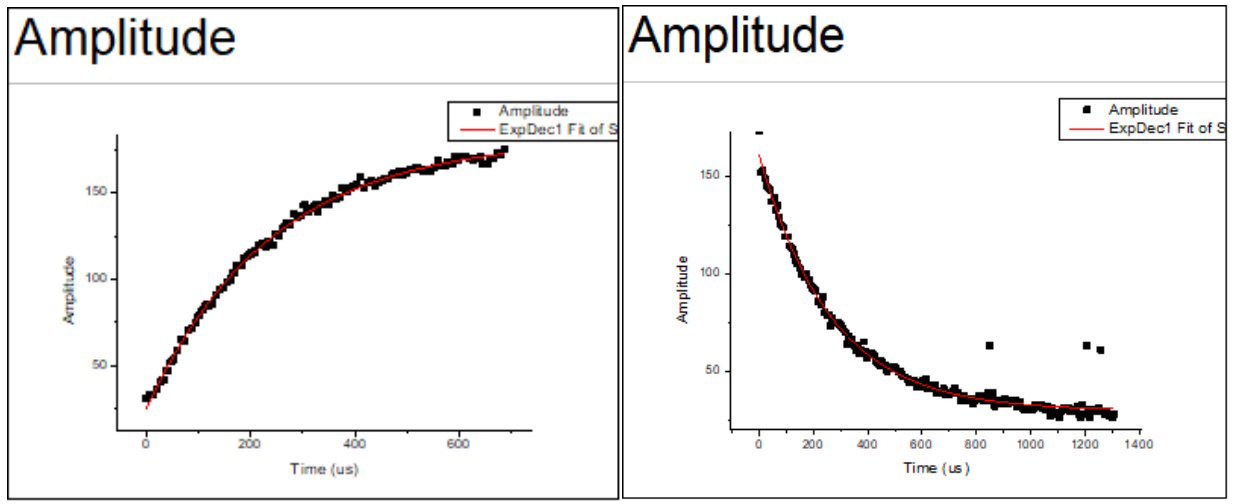


Рис. 2.5.3. Релаксаційна характеристика зразку №13 (ПК протравлений золотом (№6)). У порівнянні з іншими зразками має надзвичайно великі показники часу життя носіїв заряду

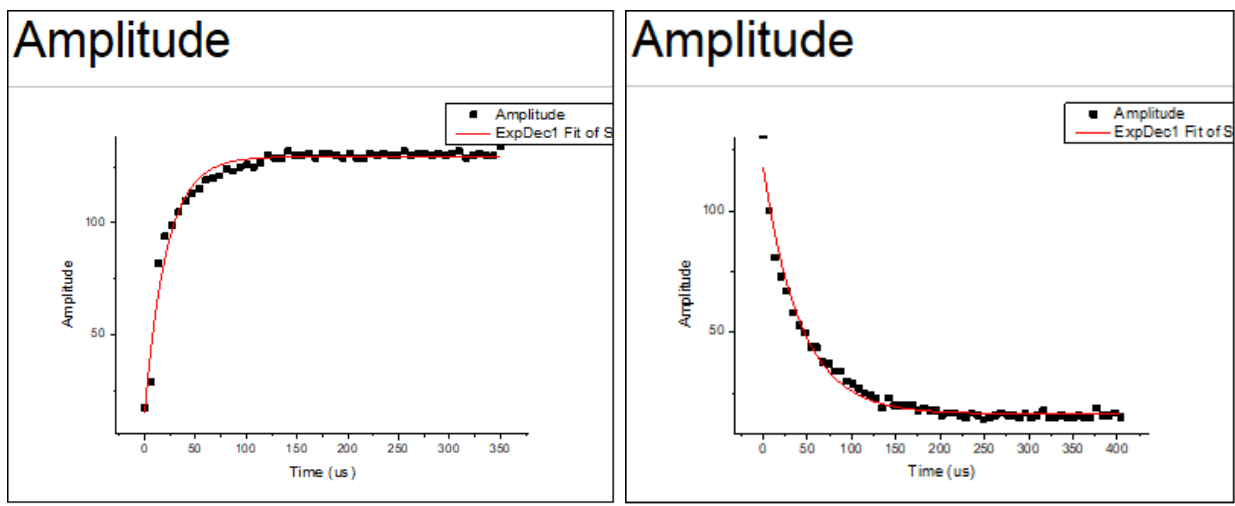


Рис. 2.5.4. Релаксаційна характеристика зразку №15 (ПК протравлений золотом (40-50нм))

Слід відмітити, що через високу концентрацію часток міді на поверхні зразків вимірювання часу життя в неочищених втрачало сенс – метал виконував шунтуючу роль і показники релаксаційної характеристики були аналогічними до показників провідника. Те ж саме спостерігалось і в зразках не очищених від наночастинок срібла, хоча їх концентрація, як вже згадувалося вище, була меншою ніж концентрація міді у виготовлених зразках.

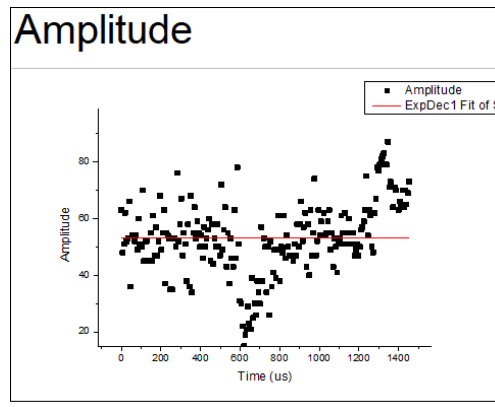


Рис. 2.5.5. Релаксаційна характеристика зразку №15 після прикладення напруги у зворотньому напрямі

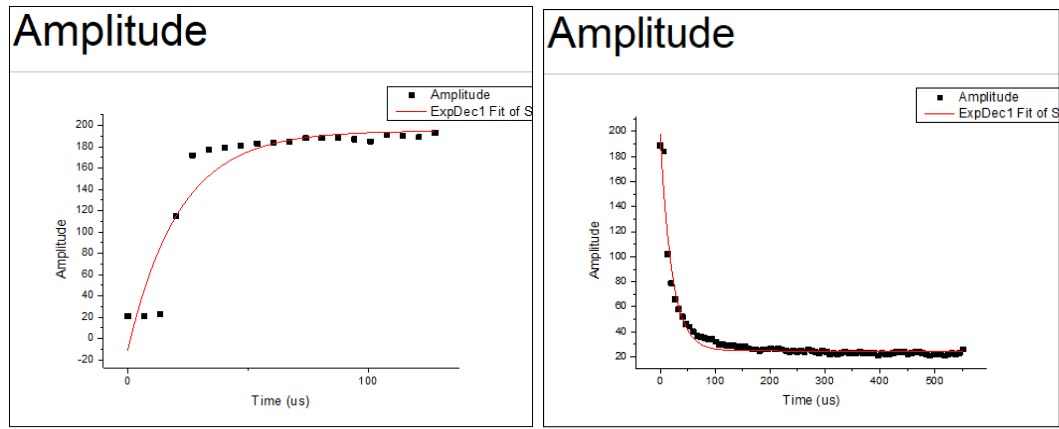


Рис. 2.5.6. Релаксаційна характеристика зразку №21 (ПК с частинками срібла потім очищений). уже близькі по значенню довжини переднього та заднього фронтів

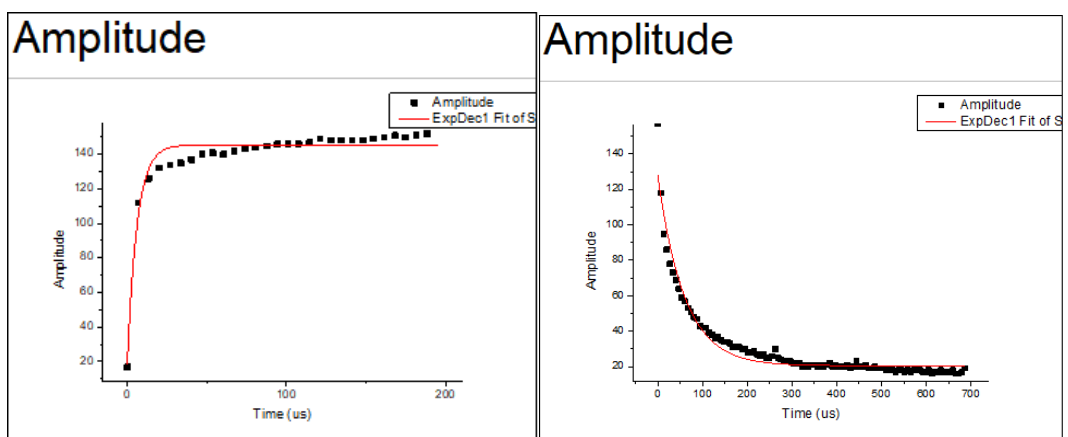


Рис. 2.5.7. Релаксаційна характеристика зразку №22 (ПК с частинками срібла потім очищений). Довжини переднього та заднього фронтів відрзняються у дев'ять разів.



Показники часу життя з усіх отриманих релаксаційних характеристик було занесено то Таблиці 2.2.

№	Назва зразку	Час травлення, хв	Час життя (передній фронт), мкс		Час життя (задній фронт), мкс		Опір, кОм	
			1-ше вимірювання	2-е вимірювання	1-ше вимірювання	2-е вимірювання	1-ше вимірювання	2-е вимірювання
1	КСД	-	37,347	33,549	58,656	53,482	700	830
2	КДБ		22,634		65,334		384	850
6	Cu (швидке очищення)	30	27,04	76,02	68,896		1100	1400
7		40	6,24	7,55	44,951	30,579	1150	>1990
8		50	41,624	23,34	60,676	165,325	1750	1200
9	Cu (30хв очищення)	30	87,692	71,056	92,87	75	630	720
10		40	72,403	81,752	81,752	72,76	380	410
11		50	-				600	950
12	Au (№6)	40	16,318	20,633	28,29	20,82	130	270
13		50	237,895	164,639	223,61	264,418	630	1070
14		60	59,763	37,527	68,138	61,94	140	400
15	Au (40-50нм)	40	21,647	-	42,04	-	90	460
16		50	19,723	-	19,59	-	29	46
17		60	-				60	150
18	Ag (очищений)	5-50	7,141	21,626	37,29	40,16	107	112
20		10-30	21,258	11,299	75,51	75,845	110	206
21		10-40	21,318	ПС	21,29	ПС	117	130
22		10-50	47,693	6,164	104,382	59,307	320	240
23		15-30	ПС				470	300
24		15-40	12,738	ПС	37,78	ПС	132	182
25		15-50	15,46	-	53,71	-	90	330
ПС – прямокутний сигнал, час життя занадто малий та не піддається виміру								

Таблиця 2.2. Час життя носіїв заряду та показники опорів всіх отриманих зразків пористого кремнію

## ВИСНОВКИ

В результаті виконання бакалаврської дипломної роботи було виготовлено зразки пористого кремнію з нанокристаллами металів. Виготовлення відбувалося за допомогою простого але досить дієвого методу хімічного травлення в присутності металів. Після очищення частини зразків від нанокристалітів металів було досліджено електричні параметри зразків, а саме отримано релаксаційні характеристики неврівноважених носіїв заряду в 17-ти зразках пористого кремнію і 2-х зразках монокристалічного кремнію. В ході виконання дипломної роботи було досліджено вплив контактних металів та технології виготовлення в цілому на релаксаційні характеристики зразків ПК, а також вплив очищення на провідність шару пористого кремнію.

Релаксаційні характеристики спостерігалися в основному в зразках, очищених від нанокристалітів металів, оскільки в зразках, котрі не очищувалися, велика концентрація металу шунтувала потенційний бар'єр між  $\text{por-Si}$  та монокристалічним кремнієм. Виключенням є золото, не зважаючи на те, що  $\text{Au}$  вважається носієм сильних центрів рекомбінації. Більше того, в зразках з нанокристалітами золота спостерігалися надзвичайно великі показники часу життя та опору. Ці обставини, а також той факт, що при зміні полярності зразка час життя падав до величин, які не можна зафіксувати за допомогою релаксаційної характеристики, можна пояснити ручним нанесенням золота на зразки. Це могло призвести до неоднорідного розподілення металу і, відповідно, до неоднорідного травлення кремнію. Надзвичайно великі показники могли бути наслідком натрапляння на зразок з дуже великим шаром ПК. Але в більшості випадків  $\text{Au}$  жодних видатних показників не проявляв. Дослідження морфології поверхні показало, що зразки з частинками золота мають не велику щільність пор, котрі в свою чергу мають маленькі розміри.

При порівнянні зразків, протравлених  $\text{Cu}$ , та очищених на протязі 30 хвилин, з монокристалічним кремнієм та зразками ПК з  $\text{Cu}$ , що очищували швидко, було виявлене суттєве збільшення часу життя носіїв заряду при тому, що різниця концентрацій  $\text{Cu}$  в таких зразках становить лише 0,4%, з чого можна зробити висновок, що серйозне збільшення часу життя носіїв заряду відбувається коли концентрація міді прямує до нуля ( $\leq 0,1\%$ ).

Слід згадати, що під час дослідів було виявлено, що срібло також проявляє ознаки наявності сильних рекомбінаційних центрів. Дослідження морфології поверхні зразків, протравлених із сріблом, показало, що вони мають глибокі пори. В більшості випадків час життя був меншим у порівнянні з монокристалічним кремнієм.

Також була виявлена наступна властивість створених зразків: при зміні полярності в більшій частині зразків змінювалися параметри часу життя та опори. В деяких зразках параметри змінювалися суттєво.

В цілому ж можна зробити висновок, що пористий кремній, утворений за допомогою хімічного травлення в присутності металів, не відрізняється дуже суттєво за часом життя від монокристалічного кремнію. Виключенням є зразки, протравлені в присутності  $\text{Cu}$ , нанокристаліти якого видалялися довгий час.

## ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Zhipeng Huang , Nadine Geyer , Peter Werner , Johannes de Boor , and Ulrich Gösele, Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon: A Review, Advanced Materials (2011). P.285-294.
2. Yong Cao, Yurong Zhou, Fengzhen Liu, Yuqin Zhou, Yan Zhang, Yong Liu, and Yukun Guo Progress and Mechanism of Cu Assisted Chemical Etching of Silicon in a Low  $\text{Cu}^{2+}$  Concentration Region, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, People's Republic of China, ECS Journal of Solid State Science and Technology (2015), 4 (8) P331-P336.
3. В.В. Трегулов // Пористый кремний: технология, свойства, применение: моногр. / В.В. Трегулов; Рязанский государственный университет им. С.А. Есенина. – Рязань, 2011.
4. X. Li, P. W. Bohn, Metal-assisted chemical etching in  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$  produces porous silicon, American Institute of Physics, APPLIED PHYSICS LETTERS (2000). P.2572-2574.
5. О.И. Ксенофонтова, А.В. Васин, В.В. Егоров, А.В. Бобыль, Ф.Ю. Солдатенков, Е.И. Теруков, В.П. Улин, Н.В. Улин, О.И. Киселев // Пористый кремний и его применение в биологии и медицине / О.И. Ксенофонтова // Журнал технической физики, 2014, том 84, вып. 1. – 2014. – С. 71-77.
6. Hee Han, Zhipeng Huang, Woo Lee, Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications, ARTICLE IN PRESS (2014). P.3-15.
7. Зимин, С.П. Пористый кремний – материал с новыми свойствами [Текст] // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8, №1. – С. 101–107.
8. Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели // О механизме образования пористого кремния / Д.Н. Горячев // Физика и техника полупроводников, 2000, том 34, вып. 9 – 2000. – С. 1130-1133.

9. E. Axelrod, A. Givant, J. Shappir, Y. Feldman, and A. Sa'ar, Dielectric relaxation and transport in porous silicon, PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 65 (2002). P13-P18.
10. Корсунская, Н.Е. Природа излучения пористого кремния, полученного химическим травлением [Текст] / Н.Е. Корсунская, Т.Р. Стара, Л.Ю. Хоменкова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, вып. 1. – С. 82–86.
11. Кашкаров, П.К. Необычные свойства пористого кремния [Текст] // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, №1. – С. 102–107.
12. Liu X., Coxon P.R., Peters M. et al. // Energy Environ. Sci. 2014. Vol. 7. P. 3223–3263.
13. Savin H., Repo P., Gastrow G. et al. // Nature Nanotech. 2015. Vol. 10. P. 624–628.
14. Arruebo M. // WIREs Nanomed. Nanobiotech. 2012. Vol. 4. P. 16–30.
15. Е.А. Konstantinova, P.K. Kashkarov, V.Yu. Timoshenko. Phys. of Low-Dim. Structur, 12, 127 (2006).
16. В. И. Иванов, А.И. Аксёнов, А.М. Юшин // Полупроводниковые оптоэлектрические приборы / В.И. Иванов // Энергоатомиздат: Москва, 1984 – С.30-37
17. Л.П. Павлов // Методы определения основных параметров полупроводниковых материалов / В.И. Иванов // «Высшая школа»: Москва, 1976 – С.118-124